

kommen. Ich habe nie Körner der zu dieser Familie gehörigen Pflanzen keimen lassen, ohne davon eine reichliche Menge zu erhalten. Ich nenne nur Bohnen, Linsen, Erbsen, Klee, Esparsette. Welches ist der allen diesen Körnern gemeinsame Bestandtheil, welcher sich während des Keimungsprocesses in Asparagin umwandelt, ist es das Legumin? Diese Frage werde ich im kommenden Frühjahr zu lösen mich bemühen.

Ueber die Darstellung der Bernsteinsäure aus äpfelsaurem Kalk;
von *Just. Liebig*.

Die vorstehenden, ebenso schönen wie wichtigen Beobachtungen von Dessaigues, veranlaßten mich zu versuchen, ob sich der äpfelsaure Kalk nicht rascher und vollkommener, als wie dies in dem von ihm eingeschlagenen Wege geschah, durch einen gewöhnlichen Gährungsproceß in bernsteinsauren Kalk überführen und ob sich hierauf nicht ein vortheilhaftes Verfahren zur Fabrikation der Bernsteinsäure im Großen begründen liefse.

Diese Versuche sind vollkommen gelungen.

Noch leichter und schneller, wie die Ueberführung des milchsauren Kalkes in buttersauren, läßt sich bei Anwendung derselben Fermente, die man in die Buttersäuregährung benutzt, die Zersetzung des äpfelsauren Kalks bewerkstelligen. Die Aepfelsäure zerfällt unter diesen Umständen in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure.

Setzt man zu einem Gemenge aus 1 Theil äpfelsaurem Kalk und 5—6 Theilen Wasser den zehnten Theil von dem Volumen des Wassers gewöhnliche Bierhefe, so stellt sich in diesem Gemische, an einem warmen Orte, sehr rasch eine ziemlich lebhaft Gasentwicklung ein. Das Gas, was sich entbindet, ist reine Kohlensäure, es wird von Kali ohne allen Rückstand absorbiert.

Nach Verlauf von drei Tagen bemerkt man eine wesentliche Aenderung in der Form des aufgeschlämmten äpfelsauren Kalkes; er wird körnig, schwer und krystallinisch und diese Körner werden im Verlauf der Gährung immer gröfser. Mit der Vollendung der Gährung, d. h. mit dem Aufhören der Gasentwicklung, verliert die Mischung beim Umrühren ihre schlammige Beschaffenheit, die Körner zeigen sich unter dem Mikroscope aus sternförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln zusammengesetzt, welche sich wie schwerer Sand beim Umrühren leicht zu Boden setzen. Diese Krystalle bestehen aus einer Doppelverbindung von bernsteinsaurem Kalk mit kohlen-saurem Kalk. Die darüberstehende Flüssigkeit enthält essigsaurer Kalk.

Mit gleicher Leichtigkeit und Schnelligkeit wird die Bildung der Bernsteinsäure durch faulendes Fibrin oder faulenden Käse bewirkt, der letztere eignet sich hierzu vorzugsweise. Folgendes Verhältnifs erwies sich als zweckmäfsig.

Es werden drei Pfund roher äpfelsaurer Kalk von der Beschaffenheit, wie man denselben aus dem ausgepressten Vogelbeersaft nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen mit Wasser erhält (siehe diese Annalen Bd. 38. S. 259), mit 10 Pfd. Wasser von 40° C. in einem steinzeugnen oder irdenen Topfe eingetaigt und dieser Mischung 4 Unzen fauler Käse, der mit Wasser vorher zu einer Emulsion zerrieben wird, zugesetzt. An einem 30—40° warmem Orte stellt sich sehr bald eine Gasentwicklung ein, welche 5—6 Tage (länger in niederer Temperatur) anhält. In einem andern Versuche war bei Anwendung von etwa 15 Pfd. äpfelsaurem Kalk die Gährung in vier Tagen beendet.

Der körnig krystallinische Absatz wird, wenn alle Zeichen der Gährung verschwunden sind, auf einem Sehtuch gesammelt, mit kaltem Wasser mehrmals ausgewaschen und sodann mit Schwefelsäure die Bernsteinsäure abgeschieden.

Zu diesem Zweck wird dieser rohe bernsteinsäure (und kohlen-säure) Kalk mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis kein

Aufbrausen mehr bemerklich ist und die Menge der verbrauchten Schwefelsäure notirt. Man setzt nachher eine, der verbrauchten gleiche Menge verdünnte Schwefelsäure dem Brei zu und erhitzt die ganze Mischung zum Sieden und erhält sie bei dieser Temperatur, bis die körnige Beschaffenheit völlig verschwunden ist. Die über dem gebildeten Gyps stehende Flüssigkeit wird durch einen leinenen Spitzbeutel davon getrennt, der Gyps ausgewaschen und die saure Flüssigkeit durch Abdampfen concentrirt; sie enthält in Lösung ein Gemenge von saurem bernsteinsaurem Kalk mit Bernsteinsäure. Wenn sie soweit abgedampft ist, daß sich an der Oberfläche eine Krystallhaut zeigt, so setzt man derselben in kleinen Portionen concentrirte Schwefelsäure zu, bis kein Niederschlag von Gyps mehr entsteht. Gewöhnlich erstarrt die Flüssigkeit durch den neugebildeten Gyps zu einer breiartigen Masse; sie wird mit Wasser verdünnt und die Bernsteinsäure durch Auswaschen getrennt. Man erhält jetzt durch Abdampfen der Flüssigkeit und Abkühlen eine Krystallisation von bräunlich gefärbter Bernsteinsäure, welche kleine Mengen von Gyps enthält. Diese gefärbte Säure wird durch Lösung in siedendem Wasser, Filtriren und Abkühlen zum zweitenmal krystallisirt, die Krystalle auf einen Trichter geworfen und mit kaltem Wasser die Mutterlauge entfernt. Die durch diese zweite Krystallisation erhaltene Säure wird auf's Neue in Wasser gelöst, mit etwas Blutkohle oder mit Säure ausgezogenem Beinschwarz zum Sieden erhitzt (wozu man nur geringe Quantitäten bedarf) und die wasserhelle Lösung zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle sind blendendweiß, sie können durch Auflösung in Weingeist oder Sublimation von einer Spur beigemengten Gyps leicht gereinigt werden.

Drei Pfund trockner äpfelsaurer Kalk lieferten 15 bis 16 Unzen blendendweiße Bernsteinsäure. In den Versuchen, die ich anstellte, blieb in der Bernsteinsäure-Mutterlauge keine Spur von Aepfelsäure zurück, so daß also in diesem merkwürdigen

Gährungsproceß alle Aepfelsäure völlig zersetzt wird. Der Gährungsproceß mit faulem Käse unterscheidet sich darin von dem mit Bierhefe, daß sich zuletzt neben Kohlensäure auch Wasserstoffgas entwickelt *).

Die Wissenschaft ist Herrn Dessaignes für seine schöne Entdeckung Dank schuldig und es ist zu hoffen, daß die Gährung als eins der mächtigsten Hülfsmittel zu chemischen Zersetzungen wohl häufiger in Gebrauch kommen wird, als dies bisher geschehen. Es ist leicht, sich aus äpfelsaurem Kalk beliebige Mengen dieser seither in so hohem Preis stehenden interessanten Säure darzustellen und eine Menge nützlicher Anwendungen dürften sich an diese Entdeckung knüpfen.

Ueber die Oxydation der flüchtigen Destillations- producte der Fette;

von Dr. F. C. Schneider.

Es sind bisher mehrere Wege bekannt, auf welchen flüchtige fette Säuren erhalten werden. Abgesehen davon, daß man sie aus den entsprechenden Fetten durch Verseifung und Zerlegung der Seife darstellt, hat man sie auch theils durch Fäulniß, theils durch Destillation oder Oxydation höher zusammengesetzter felter Säuren, besonders der Oelsäure und der Kohlenhydrate, ja selbst aus den Proteinverbindungen erzeugen gelernt. Bei allen diesen Entstehungsweisen ist jedesmal ein hoch zusammengesetzter Körper durch Zerlegung seines Atoms und durch gleichzeitige Sauerstoffaufnahme in fette Säuren verwandelt worden.

*) Zur Bestätigung dieser analytischen Resultate des Hrn. Dessaignes führe ich die folgenden Analysen der durch Gährung erhaltenen Bernsteinsäure an :

		in 100	Dr. Strecker	Dr. Wolff
4 Aeq. Kohlenstoff	24	40,7	40,3	40,6
3 „ Wasserstoff	3	5,1	5,1	5,5
4 „ Sauerstoff	32	54,2	54,6	53,9.