Stückchen Aetzkali zusetzt und erhitzt dann die Retorte über einer einfachen Weingeistlampe. Es entwickelt sich augenblicklich *unentzündliches* Phosphorwasserstoffgas, welches in einen Raum oder Behälter, worin sich die mit verdünnter Höllensteinlösung getränkte und noch etwas feuchte Gypsfigur befindet, geleitet wird. *Auf der Stelle sieht man die ganze Oberfläche der Figur* sich mit Phosphorsilber belegen. Man hat dann nur nöthig, um sie mit Kupfer zu überziehen, sie in dem von mir jüngst beschriebenen einfachen, mit Kupfervitriollösung gefüllten Apparate der galvanischen Stromwirkung auszusetzen.

VIII. Porzellanplatten, als Unterlage für gefärbte Papiere, zur Erzeugung der Complementärfarben.

Ich habe gefunden, daß die weißen Porzellan- und weisse glasirten Thonplatten gewöhnlicher Kachelöfen die beste Unterlage abgeben, um beim Darauflegen und Betrachten kleiner, gefärbter, runder Papierscheibchen und nachheriger Wegnahme, die *Ergänzungsfarbe* derselben *im reinsten Lichte* hervortreten zu sehen; weit schöner, als wenn man sich statt des Porzellans schneeweissen Postpapiers bedient hätte.

Untersuchungen über die Milchgährung;
von *F. Boutron* und *E. Fremy* *).

In der nachstehenden Abhandlung beabsichtigen wir die Umstände, unter welchen sich die Milchsäure bildet, genau auseinander zu setzen.

*) In meiner „Organischen Chemie, angewandt auf Agricultur und Physiologie“ habe ich die Wirkung der verschiedenen Fermente,

Bei Durchsicht der über diese Säure publicirten Arbeiten erkennt man, daß, obschon ihre Eigenschaften und Zusammensetzung bekannt sind, noch viele Ungewißheit über die wahren Ursachen ihrer Bildung herrscht.

Die Milchsäure ist indessen eine der wichtigsten organischen Säuren; sie kommt in fast allen Flüssigkeiten des thierischen Haushalts, in den Pflanzensäften vor und jedermann weiß, daß sie eine der Produkte ist, welche die Milch beim Sauerwerden erzeugt.

Unter der allgemeinen Bezeichnung Milchgährung (*fermentation lactique*) verstehen wir alle die Erscheinungen, welche die Bildung der Milchsäure begleiten; wir werden in dem Verlauf dieser Abhandlung nachweisen, daß zwischen der Wein- und der Milchgährung eine unzweideutige Analogie existirt und daß die in beiden Fällen so merkwürdigen Resultate Produkte des Einflusses ähnlicher Kräfte sind.

Der Gegenstand, mit dem wir uns hier beschäftigen, hat schon zu wichtigen Beobachtungen, zu zahlreichen Theorien Veranlassung gegeben. Ohne alle über die Milchgährung publicirten Arbeiten anzuführen, die in den chemischen Werken zerstreut sind, erwähnen wir nur, daß die Ver-

sowie die des Synaptas auf Amygdalu, des Kalbsmagens (Lab) auf Zucker etc. einer fortschreitenden Zersetzung oder Umsetzung der Bestandtheile dieser Körper zugeschrieben, die sich auf alle, einer ähnlichen Umwandlung fähigen, organischen Körper überträgt, die sich damit in Berührung befinden. Von diesem Gesichtspunkte aus haben die Herren Boutrou und Fremy diese eigenenthümlichen Zersetzungsprocesse studirt und es konnte kaum eine schönere und entscheidendere Beweisführung für meine Ansichten erwartet werden, wie in den Resultaten liegt, die sie im Verfolg ihrer Untersuchung erhielten. Dieser Gegenstand scheint mir damit zur Evidenz gebracht; ohne in den Zustand der Zersetzung übergegangen zu seyn, hat das Lab auf Zucker und andere Stoffe keine Wirkung und die Produkte der Umsetzung ändern sich mit diesem Zustand. Dies umfaßt aber alles, was die Beweisführung erheischt.

J. L.

suche von Dubrunfaut über die Gährung und von hohem Interesse waren, und daß die von Liebig über denselben Gegenstand ausgesprochenen, so neuen Ansichten uns oft von Nutzen waren.

Alle über die Gährung angestellten Versuche und auch die in dieser Abhandlung angeführten zeigen, daß die Erscheinungen, von denen sie begleitet ist, unter Einfluß von Substanzen thierischer Natur hervorgerufen werden, die einer eigenthümlichen zersetzenden Kraft unterworfen sind und welche die Eigenschaft haben, in gewissen Körpern mit welchen man sie in Berührung bringt, ebenfalls eine Zersetzung einzuleiten. Man begreift nun die Wichtigkeit, welche das Stadium von Zersetzungen thierischer Materien darbieten kann; denn bei ihrer passenden Anwendung müssen sie als mächtige Kraft zur Erzeugung neuer Körper dienen können, deren Ursprung und Bildungsweise aus dem Weg zeigen kann, welchen die Natur bei der Erzeugung der Substanzen in der Pflanzenwelt befolgt. Die Gährung ist hiernach nicht mehr eine isolirte, sich bloß auf die Zersetzung des Zuckers bei Gegenwart von Bierhefe beziehende Thatsache; es ist ein nun allgemeiner auftretender Zersetzungsproceß. Es ist erwiesen, daß es viele organische Materien giebt die sich unter dem Einflusse von Fermenten verändern können daß ein und dasselbe Ferment nicht zur Bedingung verschiedener Gährungen geeignet scheint; daß endlich jede Materie zur Gährung ein speciellcs Ferment verlangt. Wir erinnern nur an die Wirkung der Diastase auf die Stärke, an die des Emulsins auf Amygdalin an die Bildung von Senfö! unter dem Einfluß einer eiweißartigen Materie, an die Umwandlung des Pectins in Pectinsäure u. s. w.

Man sieht, daß die Kenntniß dieser Umwandlungen das hellste Licht auf gewisse Erscheinungen der Pflanzenphysiologie, die bisher dunkel blieben, wirft. Wir glauben, daß

alle die Körper, welche man mit der allgemeinen Benennung Pflanzeneiweiß belegt, häufig bestimmt sind, die in den Pflanzen vorkommenden Stoffe zu erzeugen. Daher sind auch Forschungen, in dieser Richtung angestellt, von der höchsten Wichtigkeit für die Physiologie und wir halten die Entdeckung der Diastase und des Emulsins für die Eröffnung eines ganz neuen Weges für die organische Chemie.

Bei dieser Art von Untersuchungen ist die Bestimmung der Einwirkung von verschiedenen Fermenten auf die organischen Substanzen, das Studium der dabei sich bildenden neuen Körper, die Beobachtung der begünstigenden Umstände, weit nützlicher, als Theoretisiren über die eigentliche Ursache der Entstehung. Wir werden uns dieser Kraft der Fermentation bedienen, wie wir andre Kräfte zum Hervorbringen von chemischen Verbindungen und Zersetzungen benutzen, und die stattfindenden Aenderungen bezeichnen, wobei wir jedoch noch zugestehen, daß die erste Ursache ihrer Wirkung uns unbekannt ist.

Wir waren fest überzeugt, daß die unter so verschiedenen Umständen sich bildende Milchsäure ähnlichen Einflüssen, wie die eben angedeuteten, ihre Entstehung verdanken müsse, da man aber weiß, daß sich diese Säure in Flüssigkeiten von dem verschiedensten Ursprung findet, so mußten wir glauben, daß auch verschiedene Thiersubstanzen ihre Bildung bewirken können.

Die Milchgährung mußte in diesem Punkt mit der Weingährung übereinstimmen. Auf diese Weise sind wir darauf geführt worden, die Art von Veränderung, welche thierische Substanzen an der Luft erleiden und die Einwirkung, welche sie in den verschiedenen Perioden ihrer Zersetzung auf andere damit in Berührung gebrachte Körper ausüben, zu erforschen. Dabei hat vorzüglich ein Umstand
 13 uns von der größten Wichtigkeit für die gestellte Frage ge-

schiienen. Wir bemerkten nämlich, daß der zu unseren Versuchen dienende Zucker unter dem Einfluß gewisser Thiersubstanzen sich bisweilen in reine Milchsäure verwandelte. Es war dies eine einfache Umwandlung und ohne secundäre Nebenprodukte. Oft aber veranlaßte dieselbe, ähnlich zubereitete, thierische Materie eine ganz andere Zersetzung des Zuckers, es bildete sich nur sehr wenig Milchsäure, aber beträchtliche Quantitäten von Mannit und Schleim, oft selbst zerfiel der Zucker in Alkohol und Kohlensäure. Bei sorgfältiger Beobachtung dieser Erscheinungen stellte es sich heraus, daß die Natur der erhaltenen Gährungsprodukte lediglich von dem Zustande der gährungserregenden Thiersubstanz abhängt und daß diese, schnell von einem Zersetzungsgrade zum andern übergehend, eine verschiedene Wirkung äußert; je nach der Veränderung, die sie selbst erfahren hat. So ist z. B. Diastase, welche, wie allgemein bekannt, die Stärke in Dextrin und Zucker verwandelt, im Stande, Milchsäure daraus zu bilden, wenn sie vorher einige Zeit feuchter Luft ausgesetzt war.

Es würde leicht seyn, eine Menge von allen Chemikern wohl bekannten Thatsachen anzuführen, die den, nach ihrem Zustande verschiedenen Einfluß von Fermenten beweisen und zeigen, daß die gährungserregende Kraft sich in Körpern entwickeln kann, die sie vorher nicht besaßen. Weißt man doch seit Thenard's Versuchen über das Albumin, daß dies zwei Monate mit Zucker in Berührung seyn kann, ohne Gährung hervorzurufen, und daß es erst nach längerer Zeit die Bildung von Alkohol und Kohlensäure bewirkt. Auch kennt man als Eigenschaft der Bierhefe die schleimige Gährung zu veranlassen, wenn sie zuvor gewissen chemischen Einwirkungen ausgesetzt wird. Aus allem dem geht hervor, daß ein Ferment, gerade wegen seiner Gährungserregenden Eigenschaft, selbst sehr veränderlich ist, und je nach dem

Grade von Veränderung, die es erfahren, verschiedene Wirkung äußern kann; daß ferner bei der Beobachtung der Veränderung, die ein Ferment bei einem andern Körper veranlaßt, stets auch auf den Zustand des Fermentes selbst zu achten ist und daß man sich überzeugen muß, ob es selbst während der Gährung keine Aenderung erlitten hat. Ohne diese Vorsicht beobachtet man eigentlich nicht die Wirkung eines Fermentes, sondern die einer Reihe von verschieden wirkenden Fermenten und ihre complicirten Produkte.

Um das eben Gesagte zu unterstützen, wollen wir nur auführen, daß frische Membranen unter gewissen Einflüssen der Atmosphäre sich sehr schnell zersetzen und bei verschiedenen Zeitpunkten ihrer eignen Veränderung mit Zucker in Berührung gebracht, im Stande sind, bald die Erzeugung von Milchsäure, bald von Mannit, von Schleim, und endlich von Alkohol und Kohlensäure zu veranlassen. Wendet man daher eine in Zersetzung begriffene Membrane an so erhält man complicirte Produkte und die Erscheinungen verlieren alle Klarheit; wendet man aber die Membrane in dem Zeitpunkt an, wo sie Milchsäurebildung bewirkt so wird alter Zucker, mit dem man sie zusammengebracht hat, in reine Milchsäure verwandelt. Diese Erscheinungen haben die größte Analogie mit den neuerlich von Pelouze bei der Destillation organischer Materien beobachteten. Er fand die genaue Beobachtung des Hitzegrades für die Hervorbringung der auf einanderfolgenden Modificationen sehr wesentlich, eben so halten wir die Veränderung des Ferments für der größten Aufmerksamkeit werth, wenn man die Erscheinungen der Milchgährung kennen lernen und nicht Gefahr laufen will, die Reactionen ebenso complicirt auftreten zu sehen, als sie uns vor der Untersuchung von Pelouze bei den Produkten der trocknen Destillation erschienen.

Ehe wir die Ursachen der Milchsäurebildung einem ge-

naneren Examen unterwerfen, wollen wir die allgemeinen Bedingungen, welche die Milchgährung charackterisiren, auseinandersetzen.

Man glaubte bisher, daß Milchsäure sich selten allein bilde, sondern daß sie ein Produkt der sogenannten schleimigen Gährung sey, aber wir haben gefunden, daß eine Reihe indifferenten Körper sich vollständig in Milchsäure verwandeln kann. Fast alle organischen, stickstoffhaltigen Körper, sowohl vegetabilischen als animalischen Ursprungs, können die Milchgährung veranlassen, wenn sie eine Veränderung an der Luft erfahren haben, aber nicht alle erlangen diese Eigenschaft in gleichem Grade. Die Diastase und das Casein erlangen sie in einem sehr hohen Grade. Die Luft wirkt bei der Milchgährung nur insofern, als sie die thierische Materie in Milchferment verwandelt, aber wenn einmal diese Veränderung der Thiersubstanz stattgefunden hat, so fährt die Gährung auch ohne Luftzutritt fort und dieselben Ursachen, welche die alkoholische Gährung aufheben können, hindern auch die Milchgährung. Die indifferenten Substanzen, welche dieselbe elementare Zusammensetzung wie Milchsäure haben, erfahren sehr leicht die Milchgährung. Dextrin und Milchzucker gehen mit der größten Leichtigkeit in Milchgährung über. Nachdem wir die Charaktere der Milchgährung dargelegt haben, wollen wir nun einander die verschiedenen Fälle, in denen sich Milchsäure bildet, betrachten, und besonders bei denen verweilen, die in theoretischer oder praktischer Hinsicht ein besonderes Interesse zu bieten scheinen. Wir haben gezeigt, wie complicirt die Milchgährung unter manchen Umständen erscheinen kann und wollen nun durch einige Beispiele beweisen, in welcher Einfachheit sie sich darstellt, wenn man sie von zufällig sie begleitenden Nebenerscheinungen zu be-

Es ist bekannt, daß die in dem Magen enthaltenen Flüssigkeiten unter gewissen Bedingungen stark sauer reagiren und die Analyse weist darin Milchsäure nach. Es lag uns ob, eine Erklärung für die Bildung dieser Säure zu suchen und wir haben zuerst den Einfluß der thierischen, in der Magenflüssigkeit gelösten Materien auf einige indifferente Körper, wie Zucker, Gummi, Milchzucker, Stärke und Dextrin der Untersuchung unterworfen.

Wenn wir diese Substanzen mit Magenflüssigkeit einer Temperatur von 30 — 35° C. aussetzten, so sahen wir sie sich theilweise in Milchsäure verwandeln, aber wir erhielten nicht die gewünschte Einfachheit; die Produkte der Fermentation waren offenbar complicirt. Es hing dies von der großen Veränderlichkeit der zur Einleitung der Gährung bestimmten Substanzen ab. Wir haben wegen der Unmöglichkeit, die Veränderung des Ferments zu vermeiden, diese Art Versuche aufgegeben und die Wirkung der Membranen auf die indifferenten Körper näher untersucht.

Die Versuche wurden mit Membranen des Magens von Hunden und Kälbern gemacht, nachdem sie sorgfältig und lange mit viel Wasser gewaschen waren. Wir haben dabei bemerkt, daß die frischen Membranen ohne Wirkung sind und ihre gährungsregende Eigenschaft erst erlangen, wenn sie einige Zeit im Wasser aufbewahrt werden. Oft haben wir eine Membrane eine ganz einfache Milchsäurebildung hervorrufen sehen, aber wir müssen gestehen, daß die Wirkung meist complicirter und die Produkte der Gährung zahlreicher waren, woran die schnelle Veränderung, welche eine frische Membrane im Wasser erleidet, Schuld ist. Alle unsere Aufmerksamkeit richtete sich daher auf die Mittel, durch eine animalische Substanz sicher und einfach die Milchgährung hervorzubringen. Nach vielen vergeblichen

1 3 ★ Versuchen fanden wir, daß es fast unmöglich ist, den Zweck

zu erreichen, wenn man eine Thiersubstanz anwendet, die leicht die Veränderung erleidet und besonders, wenn diese nicht aufgehalten werden kann; daß man im Gegentheil solche anwenden muß, die sich nicht leicht zersetzen und deren Veränderung nach Belieben hervorgerufen werden kann. Es ist bekannt, daß eine gut getrocknete Blase sich an trockner Luft unverändert aufbewahren läßt, in feuchter Luft aber bald deutliche Zeichen von Zersetzung giebt. Wird sie in diesem Zustande mit Rohrzucker oder Milchsäure zusammengebracht, so entsteht nur Milchsäure und diese Thatsache betrachten wir als entscheidend, denn sie beweist, daß gewisse animalische Substanzen die indifferenten Stoffe in reine Milchsäure verwandeln können. Dieser Versuch bietet eine leicht einzusehende Schwierigkeit darin, daß die Membrane bis zu einem gewissen Grade verändert seyn muß, um die Milchgährung einzuleiten und daß dieser Punkt nur an der Wirkung selbst erkennbar ist. Es ist vielleicht hier der Ort zu erwähnen, daß bei Einwirkung solcher veränderter Membranen auf Zuckerlösung uns bisweilen die Bildung einer Säure vorgekommen ist, die wir lange für Milchsäure hielten, die aber durch eine Eigenschaft sich davon deutlich unterscheidet. Sie ist löslich in Wasser, bildet mit allen Metalloxyden lösliche Salze wie Milchsäure, giebt mit Kalk gesättigt ein dem milchsäuren Kalke ähnliches, in kleinen Wäzchen anschließendes ganz weißes Salz, welches in Alkohol *unlöslich* ist, während jener sich leicht darin löst. Wir waren aber nicht im Stande, diese Säure nach Belieben zu produciren, konnten daher auch weder ihre Zusammensetzung noch ihre Eigenschaften näher kennen lernen.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß fast alle thierische Materien gewisse indifferente Körper in Milchsäure überführen können, daß diese Umwandlung aber sich

nur in einfacher Form zeigt, wenn wir die meist sehr schnelle Zersetzung der Thiersubstanzen aufzuhalten vermögen.

Wir wollen nun die Versuche anführen, welche wir zur Erklärung der Gegenwart von Milchsäure im Pflanzen-Organismus anstellten, wo man in den Säften gewisser Pflanzen die Milchsäure häufig, sowohl im freien als im verbundenen Zustande beobachtet. So haben vielfältige Versuche gezeigt, daß diese Säure sich im Runkelrübensafte oft auf Kosten von dessen Zuckergehalt erzeugt und wir hielten es für interessant, die Umstände zu bestimmen, unter welchen die Milchgährung in den Pflanzen statt hat.

Die Wirkung der Membranen auf den Zucker gab uns das Recht zu glauben, daß die Milchsäure durch Einwirkung des Eiweißes der Pflanzen auf den Zucker sich bilde und wir haben dies sehr bald als wahr erkannt, aber es kommt dabei auf den Grad der Veränderung, den das Eiweiß an der Luft erlitten hat, an. Mit keiner Art von Eiweiß aus den verschiedensten Pflanzensäften erhalten, war es uns möglich, eine einfache Milchgährung hervorzurufen, und bis jetzt sind wir nicht klar über die Eigenschaften des Eiweißes, was doch eine so große Rolle in dem Pflanzenorganismus spielt. Wir haben daher die verwickelten Fälle bei Seite gelassen und unser Augenmerk nur auf den folgenden gewandt, der einer der einfachsten ist, die man beobachten kann.

Die merkwürdige Wirkung der Diastase auf Stärke, die Umwandlung dieser in Dextrin und Zucker ist bekannt. Wendet man nun statt frisch dargestellter Diastase solche an, die zwei oder drei Tage der feuchten Luft ausgesetzt war, so hat sie eine Veränderung erlitten, und besitzt jetzt die Eigenschaft, die Stärke in Milchsäure überzuführen, wahrscheinlich nach vorhergegangener Bildung von Dextrin.

Die Veränderung geht rasch vor sich, sie findet gewöhnlich ohne Gaseentwicklung und auch bei unvollkommenem Luftzutritt statt. Wenn nicht alle Diastase verändert war, so kann sie die Bildung von etwas Zucker veranlassen, der unter dem Einfluß der thierischen Materie gähren und in Alkohol und Kohlensäure zerfallen würde. Aber es ist klar, daß diese Erscheinung unabhängig ist von der Milchgährung. Auf diese Art haben wir eine beträchtliche Quantität Milchsäure erzeugt, indem wir gekeimte Gerste schwach befeuchtet zwei bis drei Tage an der Luft stehen lassen, dann zerreiben und in Wasser vertheilen, welches wir bei 20 — 25° C. erhalten. Dabei erwärmt sich die Flüssigkeit und wird nach wenigen Tagen stark sauer, dann kann man sie filtriren, mit Kalk sättigen und den milchsauren Kalk aus Alkohol krystallisiren, wodurch man leicht die große Menge von phosphorsaurem Kalk, Magnesia und Dextrin trennt, welche in der Milchsäure gelöst waren. Unter diesen Verhältnissen ist die Milchgährung stets einfach und nie von sekundären Produkten begleitet, wir haben dabei nie Mannit in der Flüssigkeit gefunden. Hiernach ist es also gewiß, daß das Pflanzen eiweiß durch seine Veränderung an der Luft die Fähigkeit erlangen kann die Milchgährung einzuleiten, und daß die veränderte Diastase sich besonders durch diese Eigenschaft auszeichnet.

Die Eintachtheit des eben angeführten Versuches hängt natürlich von der Natur des Fermentes und von der Beständigkeit des Dextrines ab, welches nicht wie der Zucker unter dem Einfluß verschiedenartiger Thiersubstanzen verschiedene Produkte liefert.

Wenn man die einfache Art betrachtet, auf welche die eben beschriebene Umsetzung statt findet und die Leichtigkeit beobachtet, mit der sie bewirkt wird, ist man dann nicht versucht sie als analog mit der in den Pflanzen tög-

lich vor sich gehenden anzusehen und leitet nicht alles darauf hin, das plötzliche Auftreten organischer Säuren in gewissen Fröchten für eine Erscheinung gleicher Klasse zu halten? Wir könnten hier noch viele Versuche anführen, die wir angestellt haben um die Bildung der Milchsäure in dem Pflanzenorganismus zu erklären, aber wir glauben, das das einzige angeführte Faktum hinreicht, um Aufschluß über alle übrigen zu ertheilen und das es unumstößlich zeigt, wie eine stickstoffhaltige Materie pflanzlichen Ursprungs, wenn sie der Luft ausgesetzt war, einen indifferenten Körper in reine Milchsäure überführen kann. Wir wollen nur hier noch daran erinnern, das die Bildung von Milchsäure in dem Abwaschwasser bei der Stärkebereitung das Resultat einer einfachen Milchgährung ist.

Wir haben oben erwähnt, das durch das Erhitzen bis zu 100° der Milchgährung Einhalt gethan werden könne; denn in der That, wenn eine Auflösung von gekeimter Gerste, unter den angeführten Umständen erhalten, bis zum Kochen erhitzt wird, so wird die Milchgährung sogleich unterbrochen, aber das Ferment ist nicht gänzlich zerstört und unter dem Einfluß der Luft kann es, wenn man nicht zu lange gekocht hat, allmählig seine Kraft wieder erhalten und fähig werden, die Milchsäureerzeugung nochmals einzuleiten. Diese Thatsache hat uns wichtig geschienen, weil sie eine Erklärung für manche Vorfälle bei der Zuckerfabrikation abgeben kann. Es ist bekannt, das man in der That neuerlich vorgeschlagen hat, die Runkelrüben und das Zuckerrohr zu trocknen und in diesem Zustande bis zu einem für die Zuckerbereitung günstigen Augenblick aufzubewahren. Der Zweck des Trocknens besteht hierbei nicht nur in der Entfernung des Wassers, welches die Pflanzentheile enthalten, sondern auch in der Coagulirung des Eiweißes, wodurch seine Wirkung auf den Zucker aufgehoben wird. Wir haben

uns aber versichert, daß das in den getrockneten Substanzen enthaltene Ferment seine Kraft wieder erlangen und den Zucker in Milchsäure verwandeln kann; bei der Untersuchung von getrocknetem Zuckerrohr fanden wir es häufig stark sauer. Wir überlassen es den mit der Zuckerbereitung Beschäftigten den Nachtheil zu ermessen, den ein solcher Vorfall für die Fabrikation haben muß.

Endlich wollen wir, bei der Auseinandersetzung der die Milchgährung in Pflanzen begleitenden Erscheinungen noch einer Thatsache erwähnen, welche der eben ausgesprochenen Ansicht zur Stütze dient, indem wir mit der allmählichen Veränderung der Fermente beginnen.

Bisher haben wir angenommen, daß die Fermente veränderliche Kräfte besitzen, je nach dem Grade ihrer Zersetzung; aber es war uns nicht möglich, die verschiedenen Arten von Ferment nach ihren eigenthümlichen physischen Eigenschaften zu characterisiren. Durch die genaue Beobachtung der Erscheinungen, welche sich bei der gekeimten Gerste darbieten, ist es uns gelungen, zu erkennen, in welcher Folge die Veränderungen des Ferments auftreten und wir konnten selbst den Augenblick ihrer Entstehung auffassen. Es ist sehr deutlich, daß die Diastase sich zuerst bildet; ihre Gegenwart erkennt man an ihrer Wirkung auf die Stärke, die dadurch in Zucker verwandelt wird, später bemerkt man an der sauren Reaction der Flüssigkeit, daß die Milchsäure-Bildung ihren Anfang genommen hat. Zuletzt tritt ein Zeitpunkt ein, wo die Anfangs klare Flüssigkeit sich trübt und der entstehende Niederschlag die Fähigkeit besitzt die alkoholische Gährung einzuleiten; nur zu dieser Zeit wird Alkohol erzeugt und Kohlensäure entwickelt. Um sich davon zu überzeugen, daß wir dem entstandenen unlöslichen Niederschlage die Erregung der alkoholischen Gährung zuschreiben müssen, darf man ihn nur durch Fil-

triren trennen, um augenblicklich die Alkoholbildung aufhören zu sehen. Diese Thatsache steht in vollkommenem Einklang mit allen über die weingeistige Gährung gesammelten Beobachtungen.

Es blieb uns noch ein Fall der Milchgährung zu untersuchen übrig, der nicht weniger interessant ist, als die bereits betrachteten und es ist uns auf diese Weise gelungen, Milchsäure in bedeutender Menge darzustellen; es ist die Bildung dieser Säure in der Milch beim Sauerwerden, von der wir nun reden wollen. Jeder weiß, daß die Milch, der Luft ausgesetzt, sich schnell verändert und sich in zwei Schichten trennt, wovon die eine flüssig ist und Molken genannt wird, die andere unlöslich ist und eine gewisse Menge Fett nebst einem weissen Körper enthält, der unter dem Namen coagulirter Käse oder Casein bekannt ist. Die Molken reagiren sauer, auch bei dem Casein bemerkt man diese Reaction, wenn es auf ein Lacomuspapier gelegt wird. Die gebildete Säure ist Milchsäure, von deren Entstehung wir versuchen wollen, Rechenschaft zu geben, was bisher nur unvollkommen gelungen war. Da man weiß, daß alle Säuren mit dem Casein unlösliche Verbindungen bilden, so erklärt sich hieraus leicht das Coaguliren der Milch, wenn man annimmt, daß sich eine gewisse Menge Milchsäure gebildet hat, die sich mit dem Casein verbindend, die Entstehung des weissen unlöslichen Körpers veranlaßt, welcher auch sogleich erhalten wird, wenn man etwas Milchsäure in frische Milch gießt. Wir werden später zeigen, welcher Körper die Säure produzierte und durch welches Ferment diese Umsetzung hervorgerufen wurde.

Die früher über die Milchgährung angestellten Versuche ließen uns glauben, daß der Milchzucker sich in Milchsäure umsetze und daß dabei das Casein als Ferment wirke. Damit stand aber die wohlbekannte Thatsache, daß man in den

Molken viel Milchsucker findet, in direktem Widerspruch und da in der Milch sehr viel Casein enthalten ist, so mußte es auffallend erscheinen, daß dieses nicht allen Milchsucker in Milchsäure verwandelt hatte. Bei der genauen Beobachtung des freiwillig in der sauer werdenden Milch gebildeten unlöslichen Körpers fanden wir, daß dieser eine eigentliche Verbindung von Casein mit Säure sey und man sieht leicht ein, daß diese nicht mehr gährungserregend auf den Milchsucker wirken kann. Um uns von der Haltbarkeit unserer Meinung zu überzeugen, haben wir versucht, durch Zusatz einer kleinen Menge von doppeltkohlensaurem Natron dem coagulirten Casein seine Löslichkeit wieder zu ertheilen, wodurch es in der That gelöst wird und seine Wirkung auf eine neue Menge Milchsucker äußert, indem es ihn in Milchsäure überführte. Nach 24—30 Stunden war die Milch von neuem sauer geworden, wir setzten wieder doppeltkohlensaures Natron hinzu und konnten auf diese Art fortfahren, allen Milchsucker in Milchsäure zu verwandeln. Vier Pfd. Milch bedurften ohngefähr 75 Grammen doppeltkohlensaures Natron zu ihrer Sättigung und beim Verdampfen des Rückstandes konnten wir keine Spur Milchsucker auffinden, woraus deutlich hervorgeht, daß alle in Milchsäure verwandelt worden war.

Um keinen Zweifel über die Art der Wirkung zu lassen, welche das Casein auf den Milchsucker ausübt, ließen wir die Milch an der Luft coaguliren, das Coagulum wurde auf ein Filtrum gebracht und bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagierte, gewaschen. Das so erhaltene Casein lösten wir in doppeltkohlensaurem Natron und setzten dieser Lösung Milchsucker hinzu, worauf wir die Flüssigkeit immer wieder sauer werden sahen, wenn wir sie von Zeit zu Zeit mit doppeltkohlensaurem Natron sättigten. Wir erhielten auf diese Art sehr viel Milchsäure. Wenn es nun wahr

ist, daß jeder indifferente Körper sein eigenthümliches Ferment hat, so glauben wir behaupten zu können, daß es für den Milchsucker das Casein ist, oder wenigstens, daß es sich zu jenem wie die Bierhefe zum Rohrzucker verhält.

Die coagulierte Milch verändert sich bekanntlich sehr schnell an der Luft und zeigt alle Eigenschaften der faulenden thierischen Materien. Wir haben bemerkt, daß das Casein in Berührung mit Milchsucker, den es in Milchsäure verwandelt, sich lange ohne Spuren von Zersetzung erhält, die Einwirkung, die es auf den andern Körper ausübt, schützt es gleichsam selbst vor der Veräuerung. Um dies zu beweisen, haben wir eine Quantität Milch in zwei gleiche Theile getheilt, dem einen wurde kohlen-saures Natron zugesetzt, der andere dem Einfluß der Luft preisgegeben; der letztere war längst gefault, während der erstere noch keine Spur von Zersetzung zeigte. Dennoch glauben wir, daß das Casein nicht unbegrenzt die Fähigkeit besitzt, Milchsucker in Milchsäure zu verwandeln, wir haben uns selbst überzeugt, daß es diese Eigenschaft allmählig verliert. Wenn aber auch seine Wirkung auf den Milchsucker beendigt ist, ist es dann nicht mehr im Stande, eine andere Art Gährung hervorzurufen? Diese ist eine wichtige Frage, die wir später untersuchen wollen.

Die von uns befolgte Bereitungsart der Milchsäure und der milchsäuren Salze ist so einfach, daß wir überzeugt sind, daß sie von jetzt an immer befolgt werden wird. Man nimmt 6 bis 8 Pfd. Milch, gießt eine Lösung von 200 bis 300 Grammen Milchsucker hinzu und überläßt die Flüssigkeit in einem offenen Gefäße einige Tage bei 15 bis 20° dem Einfluß der Luft, wonach sie sauer geworden ist, und nun mit doppeltkohlen-saurem Natron gesättigt wird. Nach 24.—36 Stunden ist sie wieder sauer geworden, man sättigt von neuem und dies so oft, bis aller Milchsucker in

Milchsäure verwandelt ist. Wenn man die Veränderung für vollendet hält, kocht man auf, um das Casein zu coaguliren, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit vorsichtig bei niedriger Temperatur zur Syrupconsistenz und übergießt den Rückstand mit Alkohol von 38°, worin sich das milchsaure Natron löst. Dieses zersetzt man mit Schwefelsäure, das gebildete Glaubersalz scheidet sich aus der alkoholischen Lösung ab und beim Verdampfen erhält man wasserfreie Milchsäure.

Um sie vollkommen rein zu erhalten, sättigt man sie mit Kreide, es bildet sich milchsaurer Kalk, der sogleich in ganz weissen Warzen anschiesst, und hieraus stellt man die Säure auf die gewöhnliche Art dar.

Es ist klar, dass man die Milchsäure mit jeder andern Base *) sättigen und krystallisirte Salze erhalten könnte. Wir haben bei unsern Versuchen über die Milchgährung den Milchzucker sich nur dann in Alkohol und Kohlensäure verwandeln sehen, wenn die Flüssigkeit sehr lange sauer blieb; daher glauben wir, dass der Milchzucker nur dann der alkoholischen Gährung fähig ist, wenn er vorher durch die Einwirkung einer Säure in Traubenzucker verwandelt worden ist; doch halten wir diese Frage für nicht entschieden, denn man weiss durch die Versuche von Dubrunfaut, dass ein Ferment den Rohrzucker in Traubenzucker verwandeln kann; der Milchzucker könnte vielleicht eine ähnliche Veränderung erleiden, da aber diese Frage zu der alkoholischen Gährung gehört, so haben wir sie hier nicht erörtert.

Dies sind die Thatfachen, welche die Fermentation,

*) Wir haben neuerdings gehört, dass ein chemischer Fabrikant nach von uns gegebener Anleitung aus dem bei der Stärkebereitung abfließenden Wasser durch Sättigen mit Kalk Milchsäure darstellt.

welche wir Milchgährung nennen zu müssen geglaubt haben, characterisiren. Wir hoffen, daß in einer Zeit, wo so viele Versuche uns die Veränderungen und Umsetzungen der organischen Körper unter dem Einfluß starker chemischer Agentien kennen gelehrt haben, man uns einigen Dank wissen wird, daß wir eine Art von Einwirkung näher beleuchtet haben, welche uns den Weg zeigen kann zu den Mitteln, die die Natur bei Erzeugung gewisser Säuren in den Pflanzen anwendet.

In einer spätern Abhandlung wollen wir genau die Umstände beschreiben, welche die Gegenwart von Mannit bedingen oder begleiten und wir hoffen einigen Aufschluß über die Bildung dieses sonderbaren Produktes ertheilen zu können.

(*Journal de pharm.* T. XXVII. p. 325.)

Ueber das Schwefelcyan;

von *E. A. Parnell.*

(Vom Verfasser mitgetheilt.)

Bei einer Untersuchung der Einwirkung von Alkalien auf Schwefelcyan, deren Resultate in dem Folgenden mitgetheilt werden, wurde ich dahin geführt, darin die Gegenwart von Wasserstoff zu vermuthen, namentlich da Liebig bei seiner Verbrennung mit Kupferoxyd Spuren von Wasser erhielt, die er aber hygrometrischer Feuchtigkeit zuschrieb.

Liebig erhielt mit sorgfältig im leeren Raume getrocknetem Schwefelcyan im Mittel von 4 Versuchen 0,48 pCt. Wasserstoff.

Bei Wiederholung der Analyse bekam ich constant ein viel größeres Verhältniß Wasserstoff. Das untersuchte Schwefelcyan war aus Schwefelcyanalkalium mittelst Chlor ge-