selben eingedrückt wird. Es ist also ebenfalls ein Reliefgelatinebild, welches nach dem Trocknen dem Papier anhaftet, und dessen Lichtpartien durch das weisse Papier selbst dargestellt werden. Hier nehmen also die vertieften Stellen der Druckplatte die Farbe an, während dagegen bei den anderen photographischen Druckverfahren, so auch bei der Alberttypie, die erhabenen Stellen der Matrize die Druckfarbe aufnehmen, letztere bedürfen demnach nicht erst eines Umdruckes, wie die nach Woodbury erzeugten Reliefplatten. Des letzteren Abdrücke sind, als aus Gelatine bestehend, in heissem Wasser löslich; um sie unlöslich zu machen, kann man die Bilder durch Eintauchen in Tanninlösung färben und gleichsam gerben.

Auf gleiche Weise ertheilt man auch den Gelatinereliefs, bevor sie den weiteren Manipulationen unterworfen werden, grössere Festigkeit.

Ueber die Schnellpressfabrikation und Mycoderma aceti.

Von Dr. C. Sommer, Apotheker zu Schwarzenfels.

Die jüngste Abhandlung unseres grossen Chemikers J. v. Liebig: Ueber Gährung, über Quelle der Muskelkraft und Ernährung, in den Annalen der Chemie und Pharmacie, 1870, hat die Mykologen zu verschiedenen Schriften, für und gegen, veranlasst. *) Die Mykologen haben Pasteur gegenüber festgestellt: Die Behauptung, einer jeden speciellen Gährungsform liege ein specifischer, besonderer Fermentorganismus zu Grunde, sei aufzugeben und gehöre keiner der kleinen Organismen, welche hier in Frage kommen, einer einzigen Gährungsform ausschliesslich an. Das Wort Fermente oder „Hefen“ sei daher im morphologischen Sinne als ein Collectivbegriff erkannt worden. **)

*) Mykologische Berichte von Herm. Hoffmann, Giesen 1870 u. 1871.

**) Daselbst 1871 S. 59.

Ebenso tritt J. v. Liebig gegen die Behauptung Pasteur's, die Alkoholgährung sei ein physiologischer, die Ernährung der Hefenzelle begleitender Act, in seiner obigen Schrift auf; er weist nach, dass der chemische Vorgang der Gährungserscheinungen auf eine chemisch-physikalische Ursache zurückzuführen sei, und lenkt die Aufmerksamkeit auf die Wirkung, welche ein Stoff im Zustande einer Molekularbewegung auf einen zweiten, hochzusammengesetzten ausüben muss, dessen Theile, durch eine schwache Anziehung zusammengehalten, in einer gewissen Spannung sich befinden.

Herm. Hoffmann bemerkt hierzu:*) „Es ist klar, dass Liebig ebensowenig, wie Pasteur, die Alkoholgährung erklärt hat, denn der Vergleich mit der Diastasewirkung ist keine Erklärung, sondern eine Constatirung einer möglicher Weise analogen Thatsache. Erklärt sind beide nicht, gewiss ist nur, dass die Hefegährung an der lebenden Hefe haftet. Der innere Vorgang, wie ihn Liebig sich denkt, ist eine Hypothese, welche vielleicht richtig ist; sie ist durch keine bessere ersetzt in ihrer dermaligen Form, aber chemisch erwiesen kann man sie schwerlich nennen. Ausserdem leidet sie an dem Fehler allzugrosser Allgemeinheit, denn in letzter Instanz beruht alle chemische Thätigkeit, namentlich im Organismus, auf mitgetheilter Bewegung.“

Bei der Essiggährung schreibt Pasteur der Essigmutter (*Mycoderma aceti*) eine ähnliche Thätigkeit zu, wie der Hefe und sagt: „der Essig ist das Product der Essigmutter.“ Dagegen behauptet Liebig**), dass die Essigbildung aus Spiritus nicht bedingt ist durch einen physiologischen Prozess, die Essigsäure ist nicht ein Product von *Mycoderma aceti*, sondern das Product eines Oxydationsprocesses.

Hierbei stützt sich J. v. Liebig besonders auf die Schnell-essigfabrik von Herrn Riemerschmied in München, welcher einen Buchenholzspan aus der untersten Schicht eines Essigbilders, der ununterbrochen seit 25 Jahren nach der-

*) Mykologischer Bericht. 1871 S. 62.

**) Ueber Gährung etc. S. 56.

selben Art und Weise im Betrieb ist, vorlegt und frei von *Mycoderma aceti* fand. Dabei soll nichts anderes, wie verdünnter Alkohol und etwas unfertiger Essig von der vorhergehenden Operation zugesetzt werden.

Wenn die Feststellung der Species mikroskopischer Gebilde, die Art der Thätigkeit derselben in physiologischer Beziehung etc. Sache der Physiologen und Mykologen ist, so dürfte jene Angabe des Herrn Riemerschmied, sowie die Schlussfolgerung des Herrn v. Liebig, dass bei der Schnell-essigfabrikation mittels Hobelspänen die Mitwirkung von *Mycoderma aceti* nicht nöthig sei, doch von einem Sachverständigen bezweifelt werden.

Nach meiner langjährigen Erfahrung halte ich bei der Schnell-essigfabrikation die lebende Essigmutter ebenso nöthig, wie bei der Alkoholgährung die lebende Hefe. Dass die Späne in der untern Schicht der Essigbilder ohne *Mycoderma aceti* gefunden werden, kann ich nur bestätigen. Das beweist aber solange Nichts, bis nachgewiesen und festgestellt ist, dass sie auch in der obersten Schicht fehlt! Zeigt Herr Riemerschmied aus seiner obern und obersten Lage Späne, die mindestens $\frac{1}{2}$ Jahr in Anwendung und im Innern der Bilder sich befinden, ohne *Mycoderma aceti*, so will ich meinen Zweifel fahren lassen.

Nach meinen Erfahrungen fand ich sie stets in der obern Lage; wo die *Mycoderma aceti* fehlte, bildete sich auch kein Essig. Die obere Schicht Späne muss bei der grössten Aufmerksamkeit und Reinlichkeit von Zeit zu Zeit erneuert werden, indem durch eindringenden Staub etc. die Thätigkeit der *Mycoderma aceti* verringert oder ganz aufgehoben wird.

Wer, wie ich, wiederholt Gelegenheit hatte, neue Schnell-essigfabriken einzurichten und schon vorhandene aufzubessern, wird wissen, dass bei genauster Beobachtung der Temperatur, des Säure- und Alkoholgehaltes der Mischung u. s. w. dennoch nach circa $\frac{1}{4}$ Jahr die Essigsäurebildung stockt, um schliesslich ganz einzuschlafen. Hat man die Essigfabrik für Fremde eingerichtet, so kommt man in den Verdacht, mehr versprochen zu haben, als man halten kann, wird wohl gar

für einen Schwindler gehalten. Was ist das? Es werden alle auftreibbaren Schriften über Schnelllessigfabrikation nachgeschlagen, alle möglichen Geheimmittel, Zucker, Weinstein, Sauerteig u. s. w. zugesetzt. Doch kein Buch giebt Auskunft darüber. Am besten ist, man wartet nun ab, bis sich *Mycoderma aceti* gebildet hat. Dieses bewirkt man durch einen sehr geringen Zusatz von Bier oder Weinmost, das heisst, durch Stoffe, welche die Bildung der *Mycoderma aceti* befördern. Hat man Essigmutter auf seinen Spänen, dann muss die Zumischung so gehalten werden, dass dieselbe nicht überhand nehmen kann und „die Quelle stets sich wiederholender Störungen“ wird, wie J. v. Liebig S. 51 seiner Schrift ganz richtig bemerkt.

Ferner war es mir bis jetzt ganz unmöglich und viele andere Fabrikanten, welche ich darüber gesprochen, sind derselben Ansicht, mit reinem verdünnten Weingeist und unfertigem Essig der vorhergehenden Operation, Essig zu erzeugen. Stets fand ich, dass jeder Fabrikant offen oder im Geheimen, solche Zusätze machte, die ihm oft für hohe Summen verrathen wurden und welche er am geeignetsten hielt.

Wiederholt habe ich mitten in der besten Essigbildung alle Zusätze weggelassen, nur verdünnten Weingeist und Essig von früher zugesetzt und wie gewöhnlich weitergearbeitet. Es ging einige Zeit gut, so lange die Essigmutter noch Bildungsstoffe vorfand; waren diese aber erschöpft und die *Mycoderma aceti* ausgelaugt, so wurde der Essig immer schwächer, bis die Bildung desselben ganz aufhörte. Setzte ich hierauf etwas Bier oder dergl. hinzu, dann begann allmählig wieder ein Steigen des Essigsäuregehaltes.

Anderseits muss es jedem Fabrikanten und dem, welcher sich mit Interesse dem Studium der Essigbildung zuwendet, aufgefallen sein, dass bei der Schnelllessigfabrikation nur ein Essig (sogenannter Essigsprit) erzeugt werden kann von einem Gehalte nicht über 9 % wasserfreier Essigsäure!

Hat man 4 Essigbilder (gewöhnlich sind es nur 3), welche zusammen arbeiten, wobei in regelmässigen Zwischen-

räumen von einem zum andern aufgeschüttet wird, so wird man bemerken, dass der 4te Bilder mit dem höchsten Essigsäuregehalte, wärmer gehalten und zeitweilig mit dem 1ten oder 2ten Bilder gewechselt werden muss. Er besitzt immer im Innern die niedrigste Temperatur von allen 4 Bildern, weil eben die Oxydation des Weingeists bei ihm am langsamsten erfolgt. In einem Essig von über 9 % Essigsäure fand ich keine bildungsfähige *Mycoderma* mehr vor. Stellt man gut abgewaschene *Mycoderma aceti* in einem Gemische von reiner 10 proc. Essigsäure und 2 % Alkohol bei einer Temperatur von 16° C. einige Tage bei Seite, so findet keine Vermehrung derselben statt. Sie ist auch nach einigen Tagen nicht mehr im Stande, gehörig ausgelaugt, in einem normalen Gemische von verdünntem Weingeist und 3 proc. Essig sich zu vermehren oder den Essigsäuregehalt zu erhöhen.

Wäre die Essigsäurebildung aus Weingeist nur ein reiner Oxydationsprozess, unabhängig von *Mycoderma aceti*, so müsste nothwendig bei vermehrtem Weingeistzusatz in den Essigbildern der Essigsäuregehalt steigen. Ein vermehrter Zusatz von Weingeist zu einem Essigsprit von 8 bis 9 % Essigsäure bedingt aber nur einen grössern Gehalt an Weingeist im ablaufenden, fertigen Essig, was natürlich zu grossen Verlusten Veranlassung giebt.

Am üppigsten wuchert die Essigmutter nach dem Zusatz von etwas Bier zu einem schwachen Essig von 2 bis 3 % Essigsäure und ebensoviel Weingeist. In den Essigbildern, welche einen stärkeren Essig produciren, hat man von einer Ueberwucherung des Pilzes wenig zu befürchten. Bei den Bildern mit schwachem Essigsäuregehalte muss man mit der Zugabe von Bier vorsichtig sein, damit durch die vermehrte Bildung des Pilzes die Luftcirculation im Innern nicht gehemmt wird. Am leichtesten gelingt es bei der Schnelllessigfabrikation, mit 3 Bildern einen Essig mit 6 % wasserfreier Essigsäure zu erzielen. In der That fand ich selten ein Product von höherem Gehalte. Die Schnelllessigfabrikation ist die rationelle Cultur der *Mycoderma aceti*.

„Es ist ganz unbezweifelbar, sagt J. v. Liebig,*) dass die Essigmutter die Oxydation des Weingeists zu Essig zu vermitteln vermag, aber diese Wirkung beruht nicht auf einem physiologischen Vorgange. Der Weingeist bedarf zu seinem Uebergange in Essigsäure nur Sauerstoff, den ihm die *Mycoderma aceti* aus ihrer Substanz heraus nicht geben kann und nicht giebt. Die Analyse der Luft, welche die Essigbilder verlässt, beweist, dass der zur Oxydation des Weingeists dienende Sauerstoff von der Luft genommen wird, und der einzige Antheil, den die Essigmutter an diesem Processe nimmt, kann nur darin bestehen, dass durch sie diese Aufnahme vermittelt wird; sie ist nur durch diese chemische Eigenschaft wirksam und kann als lebende Pflanze, durch eine ganze Anzahl todter Stoffe und Pflanzentheile vertreten werden.“ Hier ist die Vertretung der *Mycoderma aceti* durch Platinmohr, Hobelspäne, Birkenreiser, Traubentrester, Kohle etc. in's Auge gefasst. Von allen diesen Stoffen findet bei uns nur die Anwendung von Hobelspänen Beifall. — Holzkohle fand ich ganz unbrauchbar.

Wie ich schon oben erwähnte, hört zum Verdrusse des Besitzers bei neu errichteten Essigbildern nach einiger Zeit die Essigerzeugung auf und beginnt erst wieder mit der Entstehung der Essigmutter.

Wir haben hier offenbar 2 Arten von Essigbildung. Zuerst mag allerdings die Bildung vor sich gehen, wie beim Platinmohr durch Verdichten oder Ozonisiren des Sauerstoffes, Oxydiren des Weingeists zu Aldehyd und Umwandlung des letztern in Essigsäure.

Nach einiger Zeit ruht aber die Essigbildung beim Platinmohr ebenso gut, wie bei den Hobelspänen; die Fabrikation steht still, gerade wie oben angegeben.

Ob sich dabei im Platinmohr ähnliche Zersetzungs- und Oxydationsproducte bilden, wie bei der Anwendung des Platinschwammes zu der Döbereiner'schen Zündmaschine, würde noch festzustellen sein.

Unzweifelhaft ist die Thätigkeit des Platinmohrs eine mindere, als die der *Mycoderma aceti*. Nach J. W. Döbereiner's Angaben*) soll aus 33% Weingeist ein so starker Essig erhalten werden, dass er mit dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser verdünnt werden muss, um zum gewöhnlichen Gebrauche zu dienen. Nehmen wir nur eine Stärke von $3\frac{1}{2}$ % Essigsäure in dem verdünnten Essig an, so muss das erhaltene Product mindestens 28 bis 30% Essigsäure enthalten haben. In einer so starken Säure schrumpfen sowohl die Zellen der *Mycoderma* zusammen, als auch die Essigälchen (*Vibrio aceti*) zerstört werden. Lebende Organismen sind darin unmöglich. — Wie oben gesagt, erzeugt aber *Mycoderma aceti* nie einen Essig von einem höheren Säuregehalte, wie 9%. Nachdem der in den Poren der Hobelspäne verdichtete und ozonisirte Sauerstoff verbraucht ist, tritt zweitens die *Mycoderma aceti* an die Stelle und leitet die Oxydation des Weingeists ein. Das durch die Späne laufende Essiggut wird durch die von unten kommende Luft weiter oxydirt. Man findet in der obern Lage der Späne die höchste Temperatur des Essigbilders, je weiter nach unten, desto niedriger ist dieselbe.

Bei best geleiteter Bildung von Essig findet man in dem Producte stets noch Aldehyd und Weingeist; je weniger von beiden noch darin ist, desto höher der Essigsäuregehalt, um so vortheilhafter für den Fabrikanten und um so vollkommener ist die Darstellungsweise.

In den chemischen Werken wird der schönen Entdeckung F. W. Döbereiner's, die Erzeugung von Essigsäure mittels Platinmohr, nur ein theoretisches Interesse zugetheilt. Doch wäre es eines Preises würdig, festzustellen, welche Hindernisse der Ausbeutung dieser Entdeckung im Grossen entgegen stehen.

Ende December 1870, nachdem ich in der Pharmaceutischen Centralhalle Nr. 50 unter der offenen Correspondenz

*) Lehrbuch der praktischen u. theoretischen Pharmacie v. Dr. F. Döbereiner, 3. Theil, S. 454.

Dr. Hager's Ansichten über Pasteur's Entdeckung, er nennt sie Phantasien, gelesen hatte, theilte ich demselben kurz meine Erfahrungen mit, bat ihn, das Nöthige zu veröffentlichen und mir Werke anzugeben oder zu übermitteln, in welchen Ausführlicheres über die Darstellung der Essigsäure mittels Platinmohr enthalten sei.

Ich beabsichtigte weitere Versuche darüber anzustellen. Hierauf theilte mir Dr. Hager mit, dass er schon vor 25 Jahren Versuche mit Platinmohr gemacht habe. Das Verfahren habe nur ein theoretisches Interesse, der Platinmohr werde bald unthätig u. s. w. Vielleicht findet sich Mancher durch vorstehende Mittheilung veranlasst, diese Frage wieder aufzunehmen, oder gelehrte Körperschaften u. d. gl. stellen eine Summe dazu zur Verfügung. Die Hauptausgabe verursacht der Platinmohr; dieser findet nach beendigten Versuchen immer wieder Verwerthung.

Inzwischen haben die Pasteur'schen „Phantasien“ doch einen reellen Erfolg erzielt, wenn man den französischen Berichten Glauben schenken darf. Nach Angabe der deutschen Industrie-Zeitung Nr. 24, 1871, hat Breton-Laugier in Orleans, indem er das von Pasteur im Jahre 1862*) vorgeschlagene Verfahren, Essig aus Wein ohne weitere Hilfsmittel als *Mycoderma aceti* zu bereiten, im Grossen ausführte, den Preis von 1000 Fr. für Verbesserung der Essigfabrikation von der Pariser Societé d'Encouragement erhalten.

Welche Stelle die *Mycoderma aceti* bei der Schnelllessigfabrikation, besonders wenn man durch blosse theoretische Speculation geleitet die praktischen Erfahrungen unberücksichtigt lässt, spielt, will ich noch an folgenden Erlebnissen zeigen.

Vor ungefähr 10 Jahren hatte ich Gelegenheit, in einer chemischen Fabrik, nicht weit vom Rhein gelegen, eine Anstellung zu finden. In dieser Fabrik wurden ausser ver-

*) Dingler's Polytechnisches Journal Bd. CLXV S. 303.

schiedenen pharmaceutisch-chemischen Producten, auch in 30 Essigbildern von 12 Fuss Höhe und 4 Fuss Durchmesser eine enorme Menge Essig dargestellt. Leider war die Essigfabrikation schon vor meiner Ankunft den Händen zweier träger Arbeiter überlassen worden. Diese schütteten das meist trübe Gemisch von Bier oder Wein noch sehr unregelmässig auf u. s. w. Es blieb dann auch nicht aus, dass die Luftzüge durch die Hobelspäne theils durch mechanische Verunreinigungen, theils durch Massenanhäufung von *Mycoderma aceti* verstopft wurden. Der Essig wurde langsam, aber stetig schwächer. Die Luft in dem Essiglocale wurde so mit Aldehyd gefüllt, dass der eine Arbeiter wiederholt Augenentzündung bekam; ein sicheres Zeichen einer unvollständigen Oxydation, einer gehemmten Luftcirculation im Innern der Essigbilder. Man schritt zum Entleeren und Erneuern der Bilder. Die Hobelspäne waren in der oberen Schicht ausser mit Schmutz, meist mit ganzen Klumpen *Mycoderma aceti* verunreinigt. Weiter abwärts fanden sich Knäuel von verrotteten, mit weissem Schimmelpelz überzogenen Spänen. Die Späne selbst waren mehr oder weniger schwarz, zu Pulver zerreibbar. In der Nähe der unteren Luftlöcher fanden sich ganze Hände voll Maden der Essigfliege.

Inzwischen hatte sich ein Mann in den Zeitungen angeboten, ein neues Verfahren zu lehren, Schnelllessig darzustellen, wobei das stündliche Aufschütten nicht erfordert würde u. s. w. Die Chefs der Fabrik kauften sein Geheimniss, der Mann selbst richtete die Essigfabrik ein. Nach dessen Principe sollten des Morgens 24 Fässer, welche sich über den Essigbildern befanden, mit Essiggut vollgepumpt werden. Mittels eines Krahnes und einer sinnreichen Tröpfelvorrichtung sollte der Inhalt dieser Fässer innerhalb 24 Stunden über die Hobelspäne in den Bildern vertheilt werden. Der starke Essig wurde entfernt und der schwache alsdann wieder in die Höhe gepumpt. Bei dieser genialen Einrichtung war nur das das Merkwürdige, nach der Aussage eines meiner Chefs (ein berühmter Mann von sehr bekanntem Namen), dass man nicht schon früher selbst auf diese Idee gekommen war. Nach circa

4 Monaten war die Umwandlung der Essigfabrik vollendet; ich konnte vor Ungeduld die Zeit kaum erwarten, wann das grosse Pumpwerk in Gang gesetzt werden sollte.

Die Essigbilder wurden wie gewöhnlich angesäuert und zum Essiggute nichts verwandt, wie verdünnter Weingeist und Essig von früherer Operation, und als dieser nicht ausreichte, destillirter Essig von einer renommirten Schnelllessigfabrik in Württemberg. „Doch grau ist alle Theorie etc.“ Es ging nicht. Zuerst platzte überall die 2 Zoll weite, mit $\frac{1}{4}$ Zoll dicker Wand versehene Zinnröhre; sie konnte dem Drucke der 19 Fuss hohen Essiggutsäule, selbst dann nicht widerstehen, nachdem sie in eine Fichtenholzröhre eingeklemmt war. Es wurde nun zu einer Holzpumpe gegriffen, doch auch diese erwies sich unbrauchbar; sie wurde fortwährend undicht. Man musste das Essiggut wieder durch mehrer Männer in die Höhe tragen lassen. Die Vertheilung auf den Hobelspanen erfolgte nun ganz herrlich; es gab aber keinen Essig!

Zu derselben Zeit wurde Pasteur's Cultur der *Mycoderma aceti* bekannt; ich schlug nach einigen Wochen vor, die Salzlösungen der Phosphate etc. zusetzen, um *Mycoderma* auf die Späne zu bekommen. Dicses geschah in dem von Pasteur angegebenen Verhältnisse. Nach 5 bis 6 Tagen, (es war Anfangs Mai) hatte sich eine solche Menge *Mycoderma aceti* gebildet, dass sie die ganze Tröpfelvorrichtung verstopfte und an jedem Morgen 3 bis 4 Zoll lange Fäden derselben an den Oeffnungen der Krahne hingen. Man musste den ganzen Tag dazu verwenden, die Oeffnungen wieder aufzuräumen. Obwohl der Säuregehalt im Grunde des Essigbilders um einige Proc. zugenommen hatte, so wurde doch nach kurzer Zeit die ganze Vorrichtung, welche über 1000 Thaler gekostet hatte, bei Seite geworfen und zur alten bewährten Methode zurück gegriffen. Würde man ohne *Mycoderma* arbeiten können, so würde die besprochene Methode mancherlei Vorzüge vor der früheren haben. Aber selbst nach einem sehr geringen Zusatze der Phosphate etc. wurden dennoch alle Tröpfelvorrichtungen durch *Mycoderma aceti* verstopft.

Ein ähnliches Loos traf ein um eine senkrechte Axe bewegliches Kreuz, dessen Arme hohl und mit einer Tröpfelvorrichtung versehen waren, das der Besitzer in Höchst an der Weser für 10 Thaler aus Braunschweig geholt hatte!

Dasselbe Resultat lässt sich bei dem W. Steger's Essig-Generator nach Dr. W. Reinemann in Berlin*) erwarten. Es werden gar bald die vielen kleinen Oeffnungen ihren Dienst versagen.

Meine Versuche über *Mycoderma aceti* werde ich fortsetzen, ebenso über *Vibrio aceti*, und werde ich später auf die Verwerthung der mit Aldehyd und Essigsäure beladenen Luft zurückkommen.

Gewinnung metallischen Antimons.

Nach R. F. Smith, Glasgow, werden die feingepulverten Antimonerze in heisse Salzsäure (in hölzernen Trögen) eingetragen, die Chlorantimonlösung wird abgezogen und in dieselbe Zink oder Eisen eingeführt. Man wäscht und trocknet den Niederschlag und schmilzt ihn in Tiegeln unter einer Kohlenstaubdecke zusammen. (*Specif. v. Patenten Grossbritannien u. Irland; d. 26. 2. 71; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Berlin 13. Nov. 1871, S. 855.*)

H. L.

*) Industrie-Blätter Nr. 11, 1869.