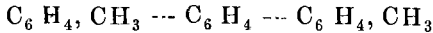


Durch Eliminirung der Bromatome mittelst Natrium muss folgerichtig die Bildung obigen Kohlenwasserstoffes vor sich gehen.

Der von den beiden Herren Fischer aus dem Leukanilin dargestellte Kohlenwasserstoff müsste — falls meine Ansicht die richtig wäre — ein homologer Körper, nämlich Ditoluybenzol und seine Strukturformel



sein.

Bei der Veröffentlichung meiner ersten Abhandlung über die Molekularconstitution der Theerbasen  $\text{C}_{18+n} \text{H}_{15+2n} \text{N}_3$ , war es die Autorität Hlasiwetz's, die mich über die Richtigkeit meiner Ansichten zu beruhigen schien; heute sind es die äusserst wichtigen Ergebnisse der Arbeiten von E. und O. Fischer, welche mir den Muth verleihen mit denselben nochmals vor die Oeffentlichkeit zu treten.

Laboratorium der chemischen Technologie an der K. K.  
technischen Hochschule in Brünn.

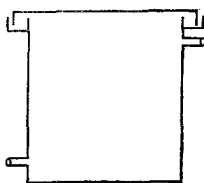
#### 284. Phil. Zöller: Schwefelkohlenstoff als Conservierungsmittel.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 8. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch meine früher mitgetheilten Versuche (cf. IX, 707) habe ich bewiesen, dass in einem verhältnissmässig sehr wenig Schwefelkohlenstoffdampf — bei gewöhnlicher Temperatur entstanden — enthaltenden Luftraum jede Schimmelbildung und Fäulnisserscheinung ausgeschlossen ist. — Die nachstehend mitgetheilten Versuche sollten: 1. das Minimum an Schwefelkohlenstoff feststellen, welches als Dampf der Luft beigemischt noch conservirend wirke, und 2. ob sich die durch Schwefelkohlenstoff conservirten Nahrungsmittel zum Genusse für den Menschen eignen.

Die Versuche wurden in Gläsern oder in Gefässen aus Zinkblech angestellt. Die letzteren sind Cylinder von 0.7 Meter Höhe und 0.5 Meter Durchmesser; oben ist eine Rinne eingelöthet, in welche der Deckel passt und die behufs luftdichten Verschlusses mit Wasser, Glycerin u. s. w. angefüllt wird; oben und unten am Kasten ist ein Tubulus angelöthet, wodurch es ermöglicht wird, aus einem ausserhalb angebrachten Gefässe beliebige Mengen Schwefelkohlenstoff in den Innenraum verdampfen zu lassen.



Die nebenstehende Skizze giebt ein ungefähres Bild des Kastens. Auf der inneren Seite des Kastendeckels sind ausserdem zahlreiche Häkchen zum Aufhängen der zu conservirenden Substanzen angelöthet; in den Kasten selbst passen durchlöcherete Einsätze, auf welche die Nahrungsmittel u. s. w. gelegt werden können. Die in Anwendung gekommenen Gläser hatten bis auf die Tubulus die Form des Kastens <sup>1)</sup>, oder waren einfache Präparatengläser mit weiter Oeffnung und gewöhnlich eingeriebenem Glasstöpsel.

Zu den Conservirungsversuchen ist völlig reiner Schwefelkohlenstoff zu verwenden. Derselbe wird dargestellt entweder aus Kaliumxanthogenat durch Zersetzen mit Säuren u. s. w. oder nach der Methode Friedburgs (cf. VIII, 1616). Der auf diese Weise erhaltene Schwefelkohlenstoff ist vollkommen flüchtig und sein Geruch ist kaum unangenehm.

Meine Versuche lieferten nun den Beweis, dass Fleisch jeglicher Art, auch in Form von unzerlegten Thieren, in Quantitäten bis zu 20 Kilo, in einem dem Inhalte des Zinkkastens entsprechenden Luftraum, in welchem 5 Gr. Schwefelkohlenstoff verdampft sind, sich beliebig lang conserviren lässt. Das Fleisch hing bei den Versuchen entweder frei in der schwefelkohlenstoffhaltigen Atmosphäre, oder lag in Tücher gehüllt, welche zuvor 48 Stunden in einer eben solchen Atmosphäre sich befanden, auf den durchlöchereten Einsätzen der Kästen. Bei einer Temperatur, welche niemals unter  $24.5^{\circ}$  herabging, wohl aber häufig 30 bis  $33^{\circ}$  betrug, war das Fleisch nach 14 Tagen bis 3 Wochen vollkommen wohl erhalten; nur eine geringe Menge von blutigem Fleischsaft war ausgeflossen. Sehr wahrscheinlich genügt eine noch geringere Menge Schwefelkohlenstoff. Wenigstens ergaben dieses Conservirungsversuche, bei welchem aus dem Kaliumxanthogenat durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure direct in den Glasgefässen Schwefelkohlenstoff entwickelt wurde. Das Fleisch war, nachdem der Versuch 62 Tage gedauert hatte, noch sehr gut erhalten. Freilich besitzt das Xanthogenat eine doppelte Wirksamkeit, da auch die freie Xanthogensäure conservirt.

Eine sehr geringe Menge Schwefelkohlenstoff genügt, um frisches (heisses) Brod, Gemüse, Früchte jeder Art, sowie auch Fruchtsäfte zu conserviren. Nimmt man auf den Liter Luftraum 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff, so halten sich darin die am leichtesten zersetzbaren Früchte und Gemüse. Das in Anwendung gekommene Verfahren war

<sup>1)</sup> Schon vor Jahren sah ich solche Gläser bei meinem früheren Collegen Gerlach, Professor der Anatomie in Erlangen, welcher sie zum Aufbewahren von anatomischen Präparaten verwendete.

folgendes. Zuerst wurden einige Tropfen Schwefelkohlenstoff in das Conservirungsgefäß gegeben, welche darin fast augenblicklich verdampfen, dann brachte man in kleinen Gläschen, wie sie zu homöopathischen Arzneien dienen, die 5 oder 10 u. s. w. Tropfen des Schwefelkohlenstoffes auf den Boden des ersten oder zweiten u. s. w. Litergefäßes, füllte die Früchte, Gemüse u. s. w. ein und verschloss, bei Gläsern mit Glasstöpseln werden die Fugen mit etwas flüssig gemachtem Paraffin ausgegossen. Uebrigens hält sich der Schwefelkohlenstoffdampf auch in den ohne Weiteres mit Glasstöpsel verschlossenen Präparatengläsern sehr lange. — Die zahlreichen Versuche lieferten alle das gleiche Resultat. Die unter sonst gleichen Umständen ohne Schwefelkohlenstoff aufbewahrten Gemüse, Früchte, Pflanzensäfte u. s. w.; desgleichen Brod, Blut, Eiweiss verschimmelten und faulten nach kurzer Zeit; in einer Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre befindlich hielten und halten sich diese Substanzen ganz vorzüglich.

In der That ist die Verschiedenheit eine überraschende. Erdbeeren ohne Schwefelkohlenstoff sind schon nach 2 bis 3 Tagen schwarz, verschimmeln und faulen zusammen; die in 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff conservirten dagegen sind bis jetzt, nach einem Monat, noch völlig frei von Schimmel, ihre Farbe ist nur um einen Ton blässer geworden, und auf dem Boden des Gefäßes befindet sich etwas ausgetretener Saft; in der Elasticität ihres Fleisches verhalten sie sich wie frische Erdbeeren. Ganz dasselbe ergab sich bei Himbeeren. Spargel sind ohne Schwefelkohlenstoff breiartig zusammengefault, mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff wohl erhalten. Ebenso verhalten sich weisse Radischen und junge Bohnen. Gurken ohne Schwefelkohlenstoff waren bei der hohen Temperatur schon nach 5 Tagen zu einer Brühe geworden, in welcher die Oberhaut schwamm, mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff behielten sie ihre Form und ihr Aussehen nun schon seit 5 Wochen. Früchte, welche eine dickere Schale haben, bleiben nahezu unverändert. Kirschen, Johannisbeeren, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w. conserviren sich sehr gut und sind nur durch die bei manchen auftretende blässere Farbe und durch etwa daran befindliche Stiele, welche in der Schwefelkohlenstoff-Atmosphäre sich bräunen und vertrocknen, von frischen Früchten zu unterscheiden. Citronen, welche ohne Schwefelkohlenstoff sich allmählig mit einem dichten Schimmelpelz überziehen, bleiben in Gefässen mit 5 Tropfen Schwefelkohlenstoff völlig unverändert.

Die so conservirten Brodsorten, Gemüse, Früchte, Fruchtsäfte eignen sich, nachdem sie ausgelüftet sind, ohne Weiteres zum Genusse und sind im Geschmack und im sonstigen Verhalten dem frischen Gemüse u. s. w. völlig gleich. Dagegen waren Versuche anzustellen, wie sich das Fleisch beim Genusse verhält. Freilich war von vornherein klar, dass das durch eine so geringe Menge dampfförmigen

Schwefelkohlenstoff conservirtes Fleisch keinen schädlichen Einfluss auf Menschen und Thiere ausüben kann. Hunde und Katzen, welche ich mit frischem und gekochtem conservirtem Fleische fütterte, verzehrten dieses mit der grössten Begierde in grossen Quantitäten und erfreuten sich während der Versuchsdauer des besten Wohlseins. Auch wurden, so viel mir bekannt, die Rückstände, welche bei der Oelbereitung mittelst Schwefelkohlenstoff verblieben, stets ohne jeden Schaden verfüttert. Ob aber das mit Schwefelkohlenstoff conservirte Fleisch sich zum Genusse für den Menschen eignet, blieb immerhin fraglich, denn es kommt hierbei nicht bloss darauf an, dass das Nahrungsmittel unschädlich ist, sondern dass auch sein Geruch, Geschmack, Aussehen u. s. w. dem Genusse nicht entgegenstehen. Während beim Oeffnen der Gefässe, in welchen Früchte u. s. w. conservirt wurden, öfters kein Geruch nach Schwefelkohlenstoff mehr wahrzunehmen war, zeigte alles conservirte Fleisch, so sehr es sich auch bis auf die äussere blässere Farbe wie gutes frisches Fleisch verhielt, doch einen unangenehmen Geruch, wie ihn der Schwefelkohlenstoff annimmt, wenn er in einem verschlossenen Glase verdampft dem Lichte ausgesetzt ist. Dieser Geruch wird schwächer, wenn das Fleisch an der Luft steht; er verliert sich jedoch ganz beim Kochen und Braten des Fleisches; während des Bratens tritt Schwefelkohlenstoffgeruch auf. Aber neben dem erwähnten Geruche ist bei dem conservirten Fleische noch ein solcher nach flüchtigen Fettsäuren wahrzunehmen; diesen verliert es nicht vollständig beim Braten und erhält dadurch den Geschmack des Wildpretes. Freilich ist ein solcher Geschmack für die meisten Menschen nicht unangenehm, wie denn auch meine Assistenten und ich das zubereitete Fleisch in grösseren Portionen verzehrten und dasselbe sehr gut vertrugen.

Bezüglich der Wirkungsweise des Schwefelkohlenstoffes als Conservierungsmittel ist die Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Als Ergebniss der seither angestellten Versuche dürfte jedoch anzuführen sein, dass der Schwefelkohlenstoff die Eiweisskörper coagulirt — dasselbe thut auch eine sehr geringe Menge Xanthogensäure — und den Wassergehalt der conservirten Substanzen vermindert.

Schüttelt man eine Albuminlösung, welche so verdünnt ist, dass sie durch Hitze nicht sichtbar coagulirt, mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff, so trübt sich dieselbe. Um jedes gefällte Eiweisspartikelchen ist eine Hülle von Schwefelkohlenstoff gelagert, wodurch sich die Flüssigkeit schnell klärt und der Niederschlag aus kleinen, stark lichtbrechenden Kryställchen zu bestehen scheint. Giesst man die Flüssigkeit vom Niederschlage ab, so verdampft nach und nach der anhaftende Schwefelkohlenstoff und das Eiweiss bleibt in Form von, Einzelpartikelchen zurück. Befindet sich frisches Hühnereiweiss

Blut u. s. w. in einem Luftraum, welcher Schwefelkohlenstoffdampf enthält, so werden Eiweissstoffe an der Oberfläche ausgeschieden; die des Blutes bleiben im oberen Theile desselben sehr lange schwebend und bewirken eine Trübung, während die grösseren coagulirten Massen des Hühnereiweisses abwärts sinken. Ist fortwährend Schwefelkohlenstoffdampf vorhanden, so schreitet die Ausscheidung der Eiweisskörper von oben nach unten, wenn auch sehr langsam, immer weiter fort. Das so gefällte Eiweiss, selbst wenn es längere Zeit der Luft ausgesetzt war, giebt noch eine Reaction auf Schwefelkohlenstoff, so dass dieser als in einer (durch Hitze lösbare) Verbindung mit den Eiweisskörpern stehend anzusehen ist. Die beschriebene Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs erstreckt sich auch auf die nicht gelösten Eiweisskörper, wie z. B. auf die des Fleisches.

Die Verminderung des Wassergehaltes der conservirten Nahrungsmittel beruht offenbar auf der Veränderung der Eiweisssubstanz durch Schwefelkohlenstoff und der hierdurch bewirkten Tödtung vorhandener Zellen; das Wasserzurückhaltungsvermögen der Membranen, Zellen u. s. w. änderte sich: es tritt Wasser aus, das Austrocknen ist erleichtert und die Hygroscopicität der betreffenden Substanzen schwächer geworden.

Offenbar genügt es für Conservirungszwecke, wenn in einem Luftraum sich soviel Schwefelkohlenstoff befindet, dass hierdurch alle im Luftraume und an der Oberfläche der Nahrungsmittel befindlichen Keime der Fäulniswesen und des Schimmels getödtet werden! Fäulniss und Schimmelbildung gehen ja von Aussen nach Innen vor sich. Freilich können dann noch Zersetzungen im Innern der conservirten Substanzen geschehen, welche als einfache Spaltungsvorgänge aufzufassen sind. Jede der in meiner ersten Mittheilung erwähnten conservirten Zwetschen entwickelte beim Oeffnen Blausäuregeruch: das Emulsin des Samenkernes übte auf das Amygdalin, da der Schwefelkohlenstoff nicht ins Innere der Zwetschen eindrang, seine spaltende Wirkung; einem ähnlichen Vorgange ist das Auftreten der Fettsäuren im Innern des conservirten Fleisches zuzuschreiben.

Wird eine grössere Menge Schwefelkohlenstoff in Anwendung gebracht und die Dauer der Einwirkung genügend verlängert, so wirkt derselbe auf die zu conservirenden Substanzen selbst ein: bei mittleren Mengen Schwefelkohlenstoff fault z. B. conservirtes Fleisch nicht mehr, es schimmelt nur noch; bei noch grösseren Mengen tritt weder Fäulniss noch Verschimmelung ein; der Luft ausgesetzt trocknet das Fleisch einfach aus.

Wien, chemisches Laboratorium der k. k. Hochschule für Bodencultur, 4. Juli 1876.