

Berthelot, wie gewöhnlich, kein Detail bezüglich der eigentlichen calorimetrischen Messung sondern nur das Resultat mittheilte.

Eine ähnliche kleine Abweichung zeigt die Bestimmung der Neutralitätswärme der Chlorsäure.

$$(\text{Ba Ag, } 2\text{ClO}_3 \text{ HAq}) = \begin{cases} 28050 \text{ C. (Thomsen)} \\ 27600 - (\text{Berthelot}). \end{cases}$$

(Vgl. meine Abhandlung X in Pogg. Ann. 143, 531).

Aus diesen beiden Werthen wurde nun die Wärmetönung verschiedener Reactionen berechnet. Ich habe unten die Resultate, wie ich sie gefunden habe, mit den von Hrn. Berthelot berechneten zusammengestellt.

| | Thomsen. | Berthelot. |
|------------------------------------------------|------------|--------------------|
| $(\text{Cl}_2, \text{O}_5, \text{Aq})$ | — 20480 C. | — 25000 C. |
| $(\text{Cl}, \text{O}_3, \text{H, Aq})$ | + 23940 - | + 22500 - |
| $(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}, \text{O}_3)$ | — 15380 - | — 16800 - |
| $(\text{Cl}, \text{K}, \text{O}_3)$ | — 9760 - | — 11000 - |
| $(\text{Cl}, \text{O}_3, \text{K})$ | + 95800 - | + 94600 - u. s. w. |

Ein Irrthum hat sich in die Abhandlung Hrn. Berthelot's bezüglich der unterchlorigen Säure eingeschlichen; denn es ist nach meiner Abhandlung XIV (Journal f. practk. Chemie (2) XI, 136)

$$(\text{Cl}_2 \text{ O}) = - 18040 \text{ C.}$$

$$(\text{Cl}_2 \text{ O Aq}) = - 8600 -$$

während Hr. Berthelot die Zahlen — 15200 nnd — 5800 C. benutzt.

Kopenhagen, Universitäts-Laboratorium, Mai 1877.

266. L. Brieger: Ueber die flüchtigen Bestandtheile der menschlichen Excremente.

(Eingegangen am 28. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Eugen Sell.)

Die letzten Arbeiten von Nencki¹⁾, sowie auch die von Jeanerret²⁾ über die Zersetzung von Eiweiss und Gelatine bei der Fäulniss mit Pancreas haben sowohl über die Produkte der Fäulniss als auch über das Wesen derselben wichtige Aufschlüsse verschafft. Nachdem nun Nencki³⁾ auf Grund seiner Untersuchungen betonte, „dass die normale Darmverdauung zum guten Theil Fäulniss ist“, wurde es wünschenswerth, auch die Produkte der Zersetzung unserer Nahrungstoffe im Darne einer erneuten Untersuchung zu unterwerfen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. v. Nencki und unter dessen Anleitung

¹⁾ Ueber die Zersetzung des Eiweiss und der Gelatine bei der Fäulniss mit Pancreas. Bern 1876, p. 37.

²⁾ Untersuchungen über die Zersetzung von Gelatine und Eiweiss durch die geförmten Pancreasfermente bei Luftabschluss. Inauguraldissertation Leipzig 1877 und Kolbe's Journal für practische Chemie 1877.

³⁾ Ueber das Indol. Diese Berichte VIII, S. 728.

habe ich seit Beginn des verflossenen Winters eine Reihe von Untersuchungen hierüber unternommen und obgleich meine Arbeiten noch nicht zum Abschlusse gediehen sind, sehe ich mich veranlasst, die bis jetzt erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, bewogen durch die letzten Publikationen von Baumann¹⁾ und Salkowski²⁾, um mir dieses Gebiet der Untersuchung zu reserviren.

Die Verarbeitung der Produkte der einzelnen Abschnitte des Darmrohrs vom Menschen bietet wegen der Schwierigkeit sich grosse und doch zur Bearbeitung nothwendige Quantitäten auf einmal zu verschaffen, weniger Aussicht auf erfolgreichen Gang der Untersuchung. Ich habe daher zunächst vorgezogen, mich mit der Zusammensetzung der nicht resorbirten Umsetzungsprodukte des Dickdarms bekannt zu machen, indem ich erwarten durfte durch die genaue Kenntniss der einzelnen Bestandtheile in den Fäces, dieselben auch leichter bei der Untersuchung des Dünndarminhaltes auffinden zu können.

Ich habe mich zuerst mit der Untersuchung der flüchtigen Bestandtheile der Excremente aus saurerer Lösung beschäftigt. Es wurden dabei die flüchtigen Fettsäuren: Essigsäure, normale und Isobuttersäure, sowie die aromatischen Substanzen: Phenol, Indol und eine neue dem Indol verwandte Substanz, die ich Skatol nennen werde, erhalten.

Vorausschicken will ich, dass dazu nur die normalen Fäces von Gesunden und Reconvalescenten der hiesigen medicinischen Klinik verwendet wurden, und sorgfältig darauf geachtet wurde, dass bei etwaigem Arzneigebrauch für meine Untersuchungen indifferente Stoffe (Acid. muriat., Natr. bicarb. etc.) verabreicht wurden.

Die Isolirung der flüchtigen Fettsäuren geschah wie folgt:

Die täglichen Excremente von 8—10 Individuen wurden mit Wasser zu einem Brei angerührt, von den gröberen Beimengungen mittelst Filtriren durch ein Drahtnetz befreit, mit 20 Cc. englischer Schwefelsäure angesäuert und aus einer tubulirten Glasretorte destillirt, das saure Destillat genau mit Natronlauge neutralisirt und auf dem Wasserbade verdunstet. Bei hinreichender Concentration krystallisirt das essigsäure Natrium aus. Der Krystallbrei wurde mit absolutem Alkohol übergossen, von dem essigsäuren Salze filtrirt und das Filtrat nach Verjagung des Alkohols mit Schwefelsäure zersetzt. Die abgeschiedenen öligen Säuren wurden über Chlorcalcium, dem etwas Aetzbaryt, um etwa freigewordene Salzsäure zu binden, zugesetzt worden, getrocknet und rectificirt.

Bei dieser Darstellung der Fettsäuren konnte ich wiederholt beobachten, dass bei ihrer Rectification der Quecksilberfaden rasch auf 120° C.

¹⁾ Ueber die Bildung von Phenol bei der Fäulnis von Eiweisskörpern. Diese Berichte X, S. 685.

²⁾ Ueber die Bildung des Phenols im Thierkörper. Ebendasselbst X, S. 642.

stieg, allmählig auf 160° sich erhob und bei 160—165° C. die höchst siedende Fraction übergang. Die zwischen 120—160° übergehende Hauptmenge wurde noch einmal destillirt und die zwischen 158—165° C. bei 720 Bst. übergegangene Fraction in das Silbersalz verwandelt. Eine Silberbestimmung des so erhaltenen Salzes ergab 55.73 pCt. Ag. Buttersaures Silber verlangt 55.28 pCt. Ag. Die unter 158° C. siedende Fraction wurde in der Erwartung, dass sie ein Gemisch von Essig- und normaler Buttersäure sei, mit kohlenurem Guanidin neutralisirt und durch Erhitzen des Guanidinsalzes in das entsprechende Guanamin übergeführt, um so auch durch die Krystallform des Guanamins der normalen Buttersäure die Anwesenheit derselben zu constatiren. Wider Erwarten war die erhaltene Base schwerer löslich in Wasser als das Guanamin der normalen Buttersäure und zeigte unter dem Mikroskope die für das Guanamin der Isobuttersäure so charakteristischen spitzen Rhomboëder. Ein Vergleich der frisch aus reiner Isobuttersäure dargestellten Base zeigte, dass das Guanamin der Säure aus Fäces mit dem der reinen Isobuttersäure identisch war. Etwa $\frac{1}{4}$ der flüchtigen Fettsäuren der Fäces macht die Essigsäure aus. Man braucht das Acetat nur einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, um es völlig rein zu erhalten. 0.791 Gr. des lufttrockenen Salzes verloren 0.3124 oder 39.5 pCt. H₂O. Die Formel C₂H₃O₂Na + 3H₂O verlangt 39.7 pCt. H₂O und 0.4786 Gr. des trockenen Salzes gaben 0.412 Gr. SO₄Na₂ oder 27.9 pCt. Na. Für C₂H₃O₂Na wurden berechnet 28.04 pCt. Na. Ausser Essig- und den beiden Buttersäuren kommen in minimalen Spuren noch höhere Fettsäuren vor, die ich jedoch erst bei der Destillation von etwa 50 Kilo menschlicher Excremente isolirt habe und mit deren Untersuchung ich gegenwärtig beschäftigt bin.

Für die Isolirung der flüchtigen aromatischen Substanzen wurde nach mehrfachen Versuchen folgendes Verfahren als das zweckmässigste befunden:

5—6 Kilo frischer Fäces werden mit 8 Liter Wasser zu einem Brei angerührt, mit 150—200 Cc. 30-procentiger Essigsäure angesäuert und in einer kupfernen Blase auf dem Sandbade destillirt, bis die Menge des übergegangenen Destillats etwa 6 Liter beträgt. Das Destillat wurde mit Natron neutralisirt, mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung auf ein kleines Volumen abdestillirt. Der Rest des Aethers in einer kleinen Schale verdunstet, hinterlässt einen geringen öligen Rückstand, der beim Stehen an der Luft meistentheils krystallinisch erstarrt und wesentlich aus Skatol besteht neben geringen Quantitäten von Phenol, Indol und anderen unbekanntem Substanzen, die ich wegen der geringen Menge nicht näher charakterisiren konnte. Der ätherische Rückstand mit wenig heissem Wasser gekocht, löst sich zum grössten Theil auf und beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Skatol aus, während die geringen Mengen

anderer Substanzen, namentlich Indol, in Lösung bleiben. Das Skatol, wie ich diese aus der heissen, wässerigen Lösung krystallisierende Substanz nennen will (von $\tau\acute{o}$ σκατὸς = Fäces) scheidet sich in unregelmässig gezähnelten, glänzenden, dem Indol ähnlichen Blättchen aus, die, noch gefärbt, durch wiederholte Krystallisation aus heissem Wasser schneeweiss erhalten werden. Die Krystalle besitzen einen äusserst unangenehmen, anhaftenden, specifisch fäcalen Geruch. Ihr Schmelzpunkt wurde nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation bei 93—95° C. gefunden. In Wasser ist es etwas schwerer löslich als Indol; leicht ist es von letzterem kenntlich dadurch, dass es von Chlorwasser nicht gefärbt wird und die wässrige Lösung des Skatols mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure versetzt, gar keinen rothen Niederschlag, sondern eine weisse Trübung giebt. In warmer verdünnter Salpetersäure löst es sich auf, scheidet sich jedoch beim Erkalten unverändert aus. Längere Zeit mit Salpetersäure gekocht wird es zersetzt, wobei nach Nitrophenol riechende Dämpfe entstehen.

Vom Naphtylamin, dem es an Geruch etwas ähnelt, unterscheidet es sich abgesehen von dem Schmelzpunkt (Naphtylamin schmilzt bei 50°) und der Krystallform auch besonders noch dadurch, dass die concentrirte wässrige Lösung des Skatols mit salpetersaurem Silberoxyd gekocht keine Trübung oder Farbenveränderung giebt, während, wie bekannt, Spuren von Naphtylamin mit Silbernitrat erwärmt in den Piria'schen Farbstoff, das Naphthamein, übergehen. Leider haben die Elementaranalysen mit Präparaten verschiedener Darstellung keine übereinstimmenden Zahlen gegeben. Es scheint den Krystallen eine kohlenstoff- und wasserstoffreichere Substanz anzuhafte. Wenigstens ergaben die Präparate nach zweimaligem Umkrystallisiren einen niedrigeren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt. So ergab das einmal umkrystallisirte Präparat 84.80 pCt. C und 7.93 pCt. H. Ein zweimal dagegen aus Wasser umkrystallisirtes, bei 93° C. schmelzendes Präparat gab 83.19 pCt. C und 7.61 pCt. H bei wiederholter Analyse 82.81 pCt. C und 7.2 pCt. H. Ein anderes ebenfalls zweimal umkrystallisirtes Präparat lieferte aber 11.6 pCt. N. Ich hoffe jedoch bald über die Zusammensetzung dieser interessanten Substanz ins Klare zu kommen. Sie bildet die Hauptmenge der flüchtigen aromatischen Bestandtheile der menschlichen Fäces. Indol kommt daneben nur in Spuren vor, so dass erst bei der Destillation so grosser Mengen Excremente in dem Filtratwasser von der ersten Krystallisation des Skatols durch rauchende Salpetersäure geringe Mengen Indol nachgewiesen werden konnten. In Substanz reines Indol zu isoliren ist mir nicht gelungen, trotzdem ich dazu Filtrate von Skatol von über 50 Kilo Fäces vereinte.

Im Gegensatz hierzu fand ich, dass Hundefäces sowohl nach ausschliesslicher Fleisch- als wie auch Brodnahrung kein Skatol, son-

dem Indol und daneben ein gelbes Oel von widrigem, eigenthümlichen reizenden Geruch lieferten. Dieses gelbe Oel, welches ich bis jetzt aus den Hundefäces nicht in analysirbarem Zustande erhalten konnte, das aber die Hauptmenge der flüchtigen Bestandtheile derselben bildet, habe ich mehrfach bei der Destillation menschlicher pathologischer Flüssigkeiten gewonnen, so aus Abscessen bei Osteomyelitis und mehrere Male aus stinkenden Pleural- und Peritonealergüssen von am Puerperalfieber verstorbenen Frauen. Die auffallende Erscheinung, dass in den menschlichen Fäces fast nur Skatol vorkommt, veranlasste mich den Darminhalt von durch äussere Ursachen plötzlich verstorbenen Menschen zu destilliren. Constant wurden darin neben Skatol auch erhebliche Mengen Indol gefunden. Auch ergaben 170 Gr. menschliches Pankreas nach 4 tägiger Fäulniss bei 40° C. kein Skatol, sondern nur Indol.

In Typhusstühlen wurde kein Skatol gefunden. Zweifellos ist das Skatol identisch mit der Substanz, welche Secretan¹⁾ im hiesigen Laboratorium nach 6 monatlicher Fäulniss von Eiereiweiss unter Wasser erhalten hat. Eine von Prof. Nencki aufbewahrte Probe konnte mit dem Skatol aus Fäces verglichen und als identisch erkannt werden.

Welche Ursachen es bedingen, dass bei der Fäulniss im menschlichen Dickdarm im Gegensatz vom Hunde fast nur Skatol und kein Indol entsteht, bleibt vorläufig unaufgeklärt.

Skatol, Kaninchen unter die Haut gespritzt, geht als eine Farbstoff liefernde Substanz in den Harn über. Wie Jaffé²⁾ bemerkt, giebt menschlicher Harn, der in der Norm nur Spuren von Indican enthält, mit Salzsäure und Chlorkalk versetzt eine rothe oder violette Färbung. Nach Jaffé rührt diese Färbung nicht von Indican her, sondern von unbekanntem durch das Chlor veränderten Harnbestandtheilen. Dieser unbekanntete Stoff ist das Skatol.

Wird Kaninchen, denen zuvor die Blase entleert wurde, Skatol unter die Haut injicirt (0.01 Gr. in lauwarmem Wasser gelöst), so gab der nach 5 Stunden entnommene Urin schon mit roher Salzsäure allein versetzt diese violettrothe Farbe, wie man sie durch Zusatz von roher Salzsäure zu menschlichem Harn beobachtet. Selbstverständlich zeigte der vorher zur Controlle ausgespresste Urin keine Aenderung weder bei Salzsäure- noch Chlorkalkzusatz.

Aus der gefärbten Lösung scheidet sich ein schmutziggioletter Farbstoff aus, der kein Indigo ist, trocken erhitzt nicht sublimirt und amorph ist. In absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure

¹⁾ Recherches sur putréfaction de l'albume et sur sa transformation en graisse. Dissertation inaugurale. Genève 1876, p. 14.

²⁾ Ueber die Ausscheidung des Indicans unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen. Virchow's Archiv Bd. 70.

löst er sich mit weinrother Farbe. Vollständiger wird dieser Farbstoff durch Salzsäure und einige Tropfen Chlorkalklösung abgeschieden.

Ich habe diese Injectionsversuche mehrfach, aber stets mit gleichem Resultate wiederholt. Da das Skatol ein normales Produkt der Darmfäulniss beim Menschen ist, so erklärt sich hieraus das verschiedenartige Verhalten des menschlichen Harns bei der Indicanprobe. Ist mehr Indol im Darm entstanden resp. resorbirt worden, so überwiegt die Farbe des Indigo und die Probe erscheint dann dunkelgrün oder blau. Ist mehr Skatol resorbirt worden, so ist die Probe violettroth.

Das Phenol ist ein constanter Bestandtheil der menschlichen Fäces, was nicht verwundern kann, seitdem Baumann es als constantes Produkt der Fäulniss erkannte. Zu seiner Darstellung wurden die Mutterlaugen von der ersten Krystallisation des Skatols mit Kalilauge versetzt und destillirt. Die Destillation wurde so lange fortgesetzt, bis im Destillat weder Indol noch Skatol nachzuweisen war. Der Rückstand in der Retorte wurde sodann mit Schwefelsäure angesäuert, von einem stets dabei entstehenden amorphen Körper filtrirt und von neuem destillirt. Das jetzt erhaltene Destillat giebt mit Eisenchlorid eine violette Farbe und durch Zusatz von Bromwasser wird daraus Tribromphenol als flockiger, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausgefällt. Ich erhielt von ca. 50 Kilo Fäces 0.2496 Gr. Tribromphenol, welches durch Sublimation gereinigt wurde und sodann bei 95° C. schmolz.

Neben dem Phenol scheinen noch andere ihm nahestehende Substanzen dabei aufzutreten, wenigstens hatte das Destillat immer einen starken kreosotähnlichen Geruch. Ich brauche kaum zu erwähnen, dass die zur Darstellung des Phenols verwendeten Excremente von Individuen herrührten, die weder Salicylsäure noch Phenol als Arznei gebrauchten. Auch wurde das Phenol in verschiedenen Versuchen nach der obigen Methode stets erhalten.

Schon die bisherigen Resultate zeigen zur Genüge, dass die specifischen Produkte der Fäulniss normale Bestandtheile der Darmverdauung sind. Abgesehen von der Bedeutung dieser Untersuchungen für die Erkenntniss der Fäulniss und des normalen Zerfalls unserer Nahrungsstoffe im Darm, wird hier auch ein reiches Feld für die Pathologie des Stoffwechsels eröffnet.

Bern, im Mai 1877.

267. M. Nencki: Zur Kenntniss der Fäulnissprocesse.

(Eingegangen am 28. Mai; verl. in der Sitzung v. Hrn. Eug. Sell.)

Die Resultate der Arbeit des Hrn. Brieger zeigen, wie viel noch von der fortgesetzten Untersuchung des Darminhalts für die Erkenntniss des thierischen Stoffumsatzes zu erwarten ist. Schon jetzt