

## Zur Kenntniss der bei der Eiweissgahrung auf- tretenden Gase

von

M. Nencki und N. Sieber.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Bei der Zersetzung des Eiweisses durch anaerobiotische Spaltpilze, wo kein Indol und Skatol, oder höchstens nur Spuren davon gebildet werden, verbreiten trotzdem die vergahrten Lösungen nach Öffnen des Kolbens einen sehr unangenehmen Geruch, der auch schon den während der Gährung entwickelten Gasen anhaftet. Es war auch die Untersuchung der Gase, welche uns zur Auffindung des übelriechenden Productes führte. Wir beabsichtigten die, durch den *B. liquefaciens magnus* aus Eiweiss entwickelten Gase zu analysiren. Zu dem Zwecke wurde nach erfolgter Infection die Luft durch Stickstoff vollkommen ausgetrieben, und erst am 13. Tage der Gährung das aus dem Kolben entweichende Gas aufgefangen. Wir theilen hier die erhaltenen Zahlen ausführlich mit, und bemerken nur, dass da, wo das Gas über Kali gestanden ist, es als trocken in Rechnung gebracht wurde. Es bedeutet hier  $V'$  das abgelesene Gasvolumen,  $D$  den Quecksilberdruck in  $mm$ ,  $T$  die Temperatur und  $V^0$  das auf 760  $mm$  Quecksilberdruck und  $0^\circ T$  reducirte Gasvolumen.

	$V'$	$D$	$T$	$V^0$
Aufgefangenes Gasvolumen .....	100·5	710	11	90·23
Nach Absorption mit Kali .....	8·2	253	10	2·62

	V'	D	T	V <sup>0</sup>
Von dem nicht absorbirten Gase wurden im Eudiometer zur Verpuffung übergeführt....	2·3	711	10·5	2·05
Nach Zusatz von Sauerstoff .....	13·0	291	10	4·94
Nach der Explosion .....	6·6	230	11·3	1·99
Nach Zusatz von Kali.....	5·4	288	9·5	1·96

Der Rest des Gases wurde bis auf eine Spur von alkalischem Pyrogallol absorbiert. Da nach der Explosion durch Kali keine Volumverminderung eintrat, so war auch kein Methan vorhanden. Von dem zugesetzten Sauerstoff wurden  $0\cdot93\text{ cm}^3$  verbraucht, entsprechend  $1\cdot86\text{ cm}^3$  Wasserstoff.

Das Gas bestand demnach aus  $97\cdot1$  Vol. % von Kali absorbirbaren Gasen und  $2\cdot63$  Vol. % Wasserstoff. Der Stickstoff ist durch die Gährungsgase bis auf eine Spur verdrängt worden, woraus auch hervorgeht, dass bei dieser Gährung kein Stickstoff frei wird. Die vom Kali absorbierten Gase konnten aber nicht nur aus Kohlensäure und Schwefelwasserstoff bestehen. Die zugesetzte Kalikugel hatte einen sehr widrigen Geruch nach faulem Kohl. Wir haben das Kali in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, wobei der unangenehme Geruch noch deutlicher hervortrat. In der angesäuerten Lösung erzeugte Sublimat und Silbernitrat weissen Niederschlag, Bleiacetat und Kupfersulfat einen gelbbraunen. Es brachte uns dies auf die Vermuthung, dass das Gas auch mit Metallen Verbindungen eingehe, und der widrige Geruch von einem mercaptanartigen Körper herrühre.<sup>1</sup> Es zeigte sich in der That, dass, wenn wir die bei der

<sup>1</sup> Nach E. Fischer und F. Penzoldt werden vom menschlichen Geruchssinne als Minimum noch  $\frac{1}{460,000,000}$  mgrm Mercaptan wahrgenommen. Die bisher als empfindlichst geltende Methode, kleine Substanzmengen wahrzunehmen, die Spectralanalyse, wird also von unserem Geruchsorgane übertroffen; spectralanalytisch kann nämlich nur noch  $\frac{1}{1,400,000}$  mgrm

Gährung entwickelten Gase in eine Lösung von Sublimat oder Bleiacetat leiteten, der unangenehme Geruch fast völlig verschwand, wobei das Metall durch das Gas gefällt wurde. Der Niederschlag bestand zum grössten Theil aus Schwefelblei, respective aus dem Doppelsalze  $\text{HgS} + \text{HgCl}_2$ . Doch war stets dabei auch die übelriechende, schwefelhaltige Substanz vorhanden. Es war uns klar, dass es sich um einen sehr flüchtigen, mercaptanartigen Körper handelt und das Nächstliegende war, an Methylmercaptan zu denken. Bei der Durchsicht der auf diesen Körper bezüglichen Literatur fanden wir dann die vor Kurzem publicirte schöne Untersuchung von Peter Klason: Über Darstellung von Sulfhydraten und Sulfiden des Methans und Aethans.<sup>1</sup> Wir gestehen es offen, es wäre uns kaum möglich, ohne die Kenntniss der Arbeit Klason's das Methylmercaptan als Product der Eiweissgährung nachzuweisen und rein darzustellen. Seit nämlich Dumas und Peligot<sup>2</sup> das Methylmercaptan durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf den neutralen Schwefelsäuremethylester erhalten haben, wird von allen späteren Autoren das Methylmercaptan als eine leichte, in Wasser nur wenig lösliche, und bei  $21^\circ$  siedende Flüssigkeit beschrieben. Erst Klason zeigte, dass die Präparate von Gregory, sowie Obermeyer nur ein mit Methylsulfhydrat verunreinigtes Methylsulfid waren. Reines, nach seiner Vorschrift dargestelltes Methylsulfhydrat siedet schon bei  $5.8^\circ$  bei  $752 \text{ mm}$  Barometerdruck, und ist somit bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das in condensirtem Zustande „eine farblose, dünnflüssige und ziemlich stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr abscheulichem, faulem Weisskohl sehr ähnlichem Geruche darstellt. „Schon sehr geringe Mengen Methylsulfid erhöhen den Siedepunkt des Mercaptans beträchtlich. Wir haben nun versucht, durch Auffangen der bei der Gährung des Serumeiweisses durch verschiedene Mikroben entwickelten Gase in einer Lösung von Quecksilbercyanid, wobei das Methylmercaptan in Form mikroskopischer viereckiger Prismen von der Zusammensetzung  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Hg}$  ausfällt, dieses Körpers habhaft zu werden. Es gelang

Natrium nachgewiesen werden, während obige Mercaptanmenge mehr als 300 Mal kleiner ist. (vergl. Maly's Jahresbericht für 1886. S. 324.)

<sup>1</sup> Berl. chem. Ber, 1887. S. 3407.

<sup>2</sup> Ann. ch. phys. (2) 58, p. 32.

uns jedoch nicht, aus den entstandenen Niederschlägen, die vorwiegend aus Schwefelquecksilber bestanden, das Methylmercaptan zu isoliren. Aus den Culturen des *B. liquefaciens magnus*, der relativ diegrösste Menge des Gases zu bilden scheint, und von dem schon sein Entdecker Dr. Lüderitz<sup>1</sup> sagt, dass er in der Nährlösung ein Gas entwickelt von sehr unangenehmem, an alten Käse und Zwiebeln erinnernden Geruch, gelang es uns, durch Erwärmen des Quecksilberniederschlagcs mit Salzsäure ein Gas zu entwickeln, das den charakteristischen Geruch des Methylmercaptans besass, und in eine Lösung von Cyanquecksilber geleitet, einen weissen krystallinischen Niederschlag erzeugte, jedoch in so geringer Menge, dass er eben nur hinreichte, um darin die Gegenwart von Schwefel zu constatiren. Zu sicherem Ergebniss hat uns dagegen ein Gährungsversuch, wo statt Serumeiweiss gekochtes Ochsenfleisch angewendet wurde, geführt.

Den Ärzten und pathologischen Anatomen ist die krankhafte Veränderung bekannt, bei welcher in der Schleimhaut des Magens, des Darms, der Harnblase und der Vagina sich Luftcysten bilden, welche die Mucosa in die Höhe treiben, so dass sie mit Gasblasen bedeckt erscheint. Professor Klebs in Zürich fand, dass im Innern dieser Luftcysten Mikroorganismen vorkommen, und schloss, dass zwischen beiden wohl ein ursächlicher Zusammenhang bestehen möge. Auf seine Anregung hin wurden dann von W. Eisenlohr<sup>2</sup> die pathologischen Veränderungen der Gewebe, sowie der sie bewirkenden Mikrobe und seine Lebensbedingungen studirt. Im verflossenen Winter sind hier drei Fälle von Magen- und Darmemphysem zur Section gekommen, und Herr Prof. Langhans hatte die Freundlichkeit, uns die frischen Präparate behufs bakteriologischer Untersuchung zu übergeben. Wir haben daraus den gleichen Mikroben, wie ihn Eisenlohr beschreibt, isolirt. Es sind dies Kurzstäbchen, 1  $\mu$  lang, von ovaler Gestalt, so dass der Längsdurchmesser den Querdurchmesser nur um ein Geringes übertrifft. Charakteristisch für ihr Wachsthum ist die Bildung von zahlreichen, manchmal grossen Gas-

---

<sup>1</sup> Zeitschr. f. Hygiene. Bd. 5. S. 147. 1888.

<sup>2</sup> Beiträge zur pathologischen Anatomie und zur allgemeinen Pathologie, redigirt von Ziegler und Nauwerck. Bd. 3. S. 103. J. 1888.

blasen in der Nährgelatine und Nähragar. Die Zersetzung des Eiweisses und der Kohlehydrate durch Emphysembakterien soll später beschrieben werden.

600 g kleingehacktes Fleisch und 3 l Wasser wurden steril gemacht, dann mit diesen Bakterien geimpft, die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben und bei Bruttemperatur stehen gelassen. Die Gährung war hier ziemlich träge und nur von schwacher Gasentwicklung begleitet. Nach 45 Tagen wurde der Kolbeninhalt aus einer tubulirten Retorte mit 20 g Oxalsäure destillirt. Das andere Ende des Kühlers wurde mittelst eines gut schliessenden Korkes mit einem Kölbchen verbunden, das dazu diente, die Wasserdämpfe und die flüchtigen Fettsäuren zurückzuhalten. Die bei der Destillation entweichenden Gase passirten aus dem Kölbchen zwei mit 3% Cyanquecksilberlösung gefüllte Kugelapparate, wodurch ausser Schwefelwasserstoff auch Methylmercaptan absorbirt werden müsste. Von Zeit zu Zeit, um Verstopfung durch den entstandenen Niederschlag zu verhüten und der völligen Absorbition sicher zu sein, wurden die Kugelapparate gewechselt. Ist das vorgelegte Kölbchen zu etwa ein Viertel mit dem Destillate gefüllt, so geht kein Gas mehr über. Der in den Kugelapparaten entstandene Niederschlag wird jetzt auf ein Filter gebracht und sorgfältig ausgewaschen. Er ist zum grössten Theil amorph, und bei mikroskopischer Durchmusterung sieht man nur hie und da undeutliche krystallinische Blättchen. Der Niederschlag ist von grünlichgelber Farbe, welche Färbung an die Stühle nach Gebrauch von Quecksilberpräparaten erinnert. Wir haben ihn noch feucht in einem Kölbchen mit etwas Wasser zu einem Brei angerührt, mit Salzsäure angesäuert, zum Kochen erhitzt, und das entweichende Gas in eine 10% Lösung von Bleiacetat geleitet. Es entstand jetzt in der Bleilösung ein gelber krystallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskope aus schönen, ganz homogenen Tafeln und Prismen bestand, ganz gleich im Aussehen dem Bleisalze, das wir zum Vergleich aus reinem Methylmercaptan dargestellt haben. Die abfiltrirten und gut ausgewaschenen Krystalle wurden an der Luft getrocknet. Ihre Menge betrug etwas über ein Decigramm. Eine Bleibestimmung darin ergab uns folgende Zahlen: 0·142g der Substanz gaben 0·1425g  $\text{SO}_4\text{Pb}$  oder 68·53% Pb. Die Formel:  $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{Pb}$  verlangt

68·76% Pb. Seither haben wir bei allen von uns untersuchten Gährungen des Eiweisses und des Leims durch die verschiedensten Mikroben Methylmercaptan in wechselnden Mengen erhalten und jetzt, wo die Methode der Reindarstellung gefunden ist, wird es leicht sein, grössere Quantitäten des Bleisalzes aus vergährten Eiweisslösungen darzustellen. Ebenso ist es ziemlich sicher, dass das Methylmercaptan ein constanter Bestandtheil der Dickdarmgase ist, und es wird von Interesse sein, die physiologische Wirkung dieses Gases zu untersuchen. Allem Anscheine nach werden die höheren Homologen des Methylsulhydrates auch von Thieren gebildet. Das dem Iltis nahe verwandte Stinkthier, das in mehreren Arten in Amerika, Ostindien und Afrika vorkommt, ist durch die Analdrüsen, welche in den Mastdarm münden und ein gelbes, stinkendes Öl enthalten, ausgezeichnet. Dr. O. Loew<sup>1</sup> in München hatte bei seinen Reisen in dem nordwestlichen Texas im Jahre 1872 Gelegenheit, dieses Öl von *Mephitis texana* zu untersuchen. Er sagt hierüber Folgendes: „Ich hätte mir leicht eine zur Feststellung der chemischen Constitution hinreichende Menge jener interessanten Schwefelverbindung verschaffen können, wenn meine sämtlichen Reisegefährten nicht energisch dagegen protestirt hätten; denn der an mir haftende Geruch war unerträglich. Mit der gesammelten Menge konnte ich nur qualitativ einige Versuche machen. Das Öl scheint aus wenigstens zwei Körpern zu bestehen, wovon der eine, schwefelreichere, sich dem Knoblauchöl ähnlich verhält, mit Metallsalzen Niederschläge gibt, und von Salpetersäure äusserst heftig angegriffen wird, der andere aber stickstoffhältig ist, und eine nach Trimethylamin riechende Basis abspaltet.“ Schon im Jahre 1863 wurden von Swarts<sup>2</sup> im Wöhler'schen Laboratorium einige Versuche mit dem Öl angestellt. Swarts beobachtete ebenfalls die Entstehung einer Base, und schied das Öl in zwei Theile, einer der bei 105—110° siedete, ein anderer bei 190—200°. Möglicherweise handelt es sich auch hier um Methylmercaptan und dessen Homologe.

<sup>1</sup> Ärztliches Intelligenzblatt von München. Mai 1879.

<sup>2</sup> Jahresber. f. Chemie. Jahrg. 1863.