Ueber einige neue Gährungs- und Verwesungs- Erscheinungen ;

von Prof. *Buchner* d. j. *).

Ich habe vor einiger Zeit **) von einigen neuen, von mir gemachten Beobachtungen über die freiwillige Zersetzung der Rindsgalle berichtet, aus welchen hervorgeht, dafs das *Taurin*, eines der hauptsächlichsten Fäulnißproducte der Galle, welches man bisher für einen der unveränderlichsten Körper der organischen Chemie gehalten hat, zu den *gährungsfähigen Stoffen* gezählt werden müsse, weil es im Verlaufe dieser Fäulniß selbst wieder allmählig unter dem Einflusse des hierbei wirkenden *Fermentes* in einfachere Producte zerlegt wird. Ich habe damals auf die Gegenwart von schwefelsaurem Natron in gefaulter Galle aufmerksam gemacht und bewiesen, dafs, da dieses Salz in frischer Galle ganz fehlt, dasselbe nur von der Veränderung des zuerst gebildeten *Taurins*, des einzigen schwefelhaltigen Zersetzungsproductes der Gallengährung, herrühren könne und zunächst durch Oxydation von *schwefliger Säure* (schwefligsaurem Natron) entstehe, deren unmittelbare Bildung aus dem *Taurin* von mir als höchst wahrscheinlich bezeichnet worden ist.

Die complexe Natur einer solchen Flüssigkeit, wie die in Fäulniß begriffene Galle ist, erlaubte mir aber damals das nähere Studium dieser neuen Art Gährung, welche ich zum Unterschied von der allgemeinen Gallengährung *Tauringährung* nenne, nicht, weshalb ich zu den späteren Versuchen hierüber, welche ich jetzt mittheilen will, reines *Taurin* genommen habe.

*) Vom Verfasser aus den gelehrten Anzeigen der Münchener Akademie, 1851, No. 19 und 20 mitgetheilt.

**) S. gelehrte Anzeigen der k. Akademie, Jahrgang 1848, No. 232.

Wird dieser Körper nebst einer angemessenen Menge doppelt-kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, zur gehörig verdünnten Flüssigkeit ein wenig Gallenblasenschleim, der hier als Ferment wirken soll, gesetzt und dieselbe an einen mäßig warmen Ort hingestellt, so tritt nach einigen Tagen die Gährung deutlich ein. Sie giebt sich durch einen *faulig-ammoniakalischen Geruch*, durch das allmähliche Freiwerden von *kohlensaurem Ammoniak* und besonders durch die Entwicklung von *schwefliger Säure* zu erkennen, durch letztere, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit einer starken Säure vermischt wird.

Ich habe bei meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand unentschieden lassen müssen, ob diese Entwicklung von schwefliger Säure durch gebildetes schwefligsaures oder unterschwefligsaures Alkali veranlaßt werde; gegenwärtig aber kann ich nach wiederholten Versuchen mit Bestimmtheit sagen, daß bei fraglicher Gährung die *schweflige Säure* eines der unmittelbaren Producte ist und daß, wenn bisweilen auch die Gegenwart von etwas Hyposulphit aus einer geringen Menge beim Erwärmen mit einer starken Säure sich ausscheidenden Schwefels wahrgenommen wird, dasselbe nur als Nebenproduct in Folge einer theilweisen Reduction von schon entstandenem schwefelsaurem Natron zu Schwefelnatrium und weiterer Umwandlung dieses in unterschwefligsaures Natron auftritt.

Die Menge der schwefligen Säure vermehrt sich ein Paar Wochen lang, nimmt aber hierauf, nach 5—6 Wochen ungefähr, wieder ab und verschwindet zuletzt in dem Maße, als das gebildete schwefligsaure Natron unter Luftinfluss zu schwefelsaurem Natron oxydirt wird.

Es wurde, damit das Taurin unter ähnlichen Umständen wie in faulender Galle sich befinde, doppelt-kohlensaures Natron zugesetzt, denn ich habe gefunden, daß es ohne Gegenwart einer alkalischen Basis vom Ferment nicht zersetzt wird; aus einer mit etwas Gallenschleim versetzten Taurinlösung konnte

nach vier Wochen das Taurin wieder in unverändertem Zustande erhalten werden; die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit nur leise Spuren von Schwefelsäure, die der geringen Menge Ammoniaks zu entsprechen scheinen, welches bei der Fäulniß der geringen Quantität Gallenblasenschleims als alkalisches, die Zersetzung einer Spur Taurins unterstützendes Mittel auftritt. Das Alkali ist also bei dieser Art Gährung als ein die letztere prädisponirendes Agens nothwendig; es muß die Gährungsproducte binden, welche, wenn sie frei blieben, die Wirkung des Fermentes hemmen und mithin die Gährung selbst unmöglich machen würden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, daß ich mich durch einen besondern Versuch überzeugt habe, daß das Taurin durch doppelt-kohlensaures Alkali ohne Gegenwart eines Fermentes eben so wenig verändert wird, wie durch letzteres ohne Beiseyn des ersteren. Sobald man aber beide Agentien gleichzeitig auf Taurin einwirken läßt, findet die Gährung oder vielmehr *Gährungs-Verwesung* auf die vorhin beschriebene Weise statt.

Ich habe in meiner ersten Notiz erwähnt, daß die höchst wahrscheinliche Bildung von schwefliger Säure aus dem Taurin in einer faulenden Flüssigkeit an die Bildung derselben Säure bei der in neuerer Zeit von Redtenbacher näher studirten Einwirkung von ätzendem Kali auf Taurin erinnere; meine neueren Beobachtungen haben mich gelehrt, daß die ganze Tauringährung in Beziehung auf die dabei entstehenden Producte mit der Einwirkung starker Alkalien auf Taurin identisch ist. Unter dem Einflusse des schmelzenden Aetzkalis zerfällt das mit dem *sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak* isomere Taurin in *schweflige Säure*, in *Aldehyd* oder dessen Elemente und in Ammoniak, welches gasförmig entweicht, während der Aldehyd sogleich zu *Essigsäure* oxydirt und diese nebst der schwefligen Säure vom Kali gebunden wird. Dieselbe Zersetzung erleidet dieser Stoff

in der That auch durch die Einwirkung eines Fermentes unter Mithülfe des doppelt-kohlensauren Natrons, dessen Basis die schweflige Säure, so wie die durch Oxydation aus den Elementen des Aldehyds entstehende Essigsäure aufnimmt und dessen Säure mit dem Ammoniak als kohlensaures Ammoniak sich verflüchtigt.

So leicht und sicher aber auch die Wahrnehmung der Bildung von Ammoniak und schwefliger Säure bei dieser Gährung ist, eben so schwierig wird die Auffindung des dritten vorausgesetzten Productes, nämlich der Essigsäure, unter den angegebenen Umständen. Ich habe zwar schon in meiner früheren Mittheilung auf die Gegenwart von Essigsäure in gefaulter Galle aufmerksam gemacht, allein in dem Destillat, welches man aus der der Gährung unterworfenen Taurinlösung mit Phosphorsäure erhält, konnte ich, nachdem daraus die schweflige Säure durch Bleihyperoxyd entfernt war, bei weitem nicht die erwartete Menge Essigsäure bekommen, und noch mehr überraschte es mich, als ich einmal von dieser sonst so leicht erkennbaren Säure so viel wie gar nichts und auch keine ihr analoge Säure auffinden konnte.

Besondere Versuche haben mir aber hierüber bald die nöthige Aufklärung verschafft. Ich habe nämlich gefunden, daß eine neutrale Auflösung von essigsaurem Alkali, wenn man ihr etwas thierischen Schleim zusetzt, bald alkalisch und binnen ein Paar Wochen ganz und gar in kohlensaures Alkali verwandelt wird. Es ist zwar jedem Apotheker bekannt, daß die essigsaure Kaliflüssigkeit nach längerer Zeit verdirbt und zu kohlensaurem Kali wird; allein zu dieser Veränderung sind Monate erforderlich, während sie mit Beihülfe eines schon in Zersetzung begriffenen, als Ferment wirkenden organischen Körpers nur weniger Wochen zur Vollendung bedarf. Ein Stück fauler Leber, Emulsinlösung, gewöhnliche Bierhefe zeigten sich zur Unterstützung dieser Umwandlung eben so tauglich, wie faulender thierischer Schleim, welcher ohne Zweifel die Ursache war, daß auch das

bei der Tauringährung zuerst gebildete essigsaure Natron im Verlaufe dieser Gährung wieder verschwand.

Diese Erfahrung hat mich veranlaßt, zu sehen, wie sich andere Alkalisalze mit organischen Säuren unter dem Einflusse von Fermenten verhalten. Ich habe bisher in dieser Beziehung das *citronensaure*, *weinsteinsaure*, *bernsteinsaure* und *oxalsaure Alkali* geprüft und gefunden, daß auch diese Verbindungen in mehr oder minder kurzer Zeit in kohlensaure Salze verwandelt werden, wenn man ihre wässerigen verdünnten Auflösungen mit etwas Ferment, wozu ich gewöhnlich einen kalt bereiteten wässerigen Auszug von Mandelkleie genommen habe, vermischt und an einem mäßig warmen Orte der Luft aussetzt. Bei einigen dieser Salze, bei denjenigen nämlich, deren Säuren eine etwas complicirte Zusammensetzung haben, geht diese Umwandlung besonders schnell vor sich, am schnellsten beim citronensauren und weinsteinsuren Alkali, minder schnell erfolgt sie beim bernsteinsuren und essigsuren Salze, und am langsamsten beim oxalsuren, dessen einfach constituirte Säure bekanntlich an der Grenze der organischen und unorganischen Körper steht.

Wir haben also hier eine Reihe von Verwesungs-Erscheinungen, wo mehrere organische Säuren unter dem unverkennbaren Einflusse in Zersetzung begriffener stickstoffhaltiger Materien und unter der gleichzeitigen Mithülfe einer alkalischen Basis eine solche Veränderung erleiden, daß bei Zutritt der Luft ihre verbrennlichen Elemente, ihr Wasserstoff zu Wasser und ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt werden. Von der hierbei erzeugten Kohlensäure können höchstens nur zwei Mischungsgewichte von einem Mischungsgewicht des Alkalis gefunden werden; da nun mit Ausnahme der Oxalsäure alle übrigen genannten Säuren in ihren neutralen Salzen mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlenstoff enthalten und mithin mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlensäure liefern, so ist klar, daß

ein Theil dieser Kohlensäure gasförmig sich entwickeln muß. Diese Entwicklung kann aber nur eine ganz allmähliche, langsame seyn, denn sie giebt sich durch kein Aufschäumen oder auffallendes Perlen der Flüssigkeit kund.

Die genannten Erscheinungen erinnern uns an das Verhalten der pflanzensauren Salze im thierischen Organismus. Wir wissen seit den schönen Versuchen von Wöhler, daß diese Salze bei ihrem Durchgang durch den thierischen Körper auch in kohlensaure Salze verwandelt und als solche mit dem Harn wieder ausgeleert werden, allein diese Veränderung im thierischen Organismus erfolgt schon in einigen Minuten, während sie unter dem Einfluß von Fermenten erst nach mehreren Tagen und Wochen beendigt wird.

Es ist hier die Frage zu beantworten, ob diese Umwandlung genannter Salze in kohlensaure Alkalien eine unmittelbare ist, oder ob ihr eine wirkliche Gährung vorausgeht, wobei die organischen Säuren zuvor in Producte von einfacher Constitution zerfallen, welche letzteren dann erst zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden?

Ich habe bei der einfachen Constitution der Oxalsäure Ursache zu glauben, daß das oxalsaure Alkali unter den besprochenen Umständen direct zu kohlensaurem Salz oxydirt werde; auch bei der Veränderung des essigsauren Alkalis habe ich bisher keine Erscheinungen wahrnehmen können, welche für einen der Verwesung vorhergehenden Gährungsact sprächen, allein ich habe gefunden, daß die Zersetzung der Salze der Citronensäure und Weinsteinsäure mit einer Spaltung in einfachere Körper beginnt, indem in der ersteren Zeit, beim citronensauren Alkali schon in der ersten Woche und beim weinsteinsauren etwas später, neben bereits gebildeter Kohlensäure eine große Menge von Essigsäure in der in Zersetzung begriffenen Salzlösung nachgewiesen werden kann, welche dann ihrerseits nach und nach zu Kohlensäure verbrannt wird. In der That haben diese beiden

Säuren eine solche Constitution, dafs man sie als gepaarte Verbindungen von Essigsäure und Oxalsäure betrachten kann, in welche Säuren sie beim Erhitzen mit Aetzkali wirklich auch zerfallen. Aber wenn zur Bestärkung der Meinung, dafs in den genannten Säuren neben der Essigsäure auch die Oxalsäure gleichsam schon präexistire, die obigen Gährungserscheinungen zu Hülfe genommen werden müßten, so würde sie dadurch keineswegs unterstützt werden, weil in der in Zersetzung begriffenen Flüssigkeit nie, weder am Anfang noch später, die so leicht entdeckbare Oxalsäure nachgewiesen werden kann, während ich doch gefunden habe, dafs gerade das oxalsäure Alkali weniger veränderlich als die anderen ist und der längsten Zeit zu seiner Umwandlung in kohlensaures Alkali bedarf.

Ich zweifle nicht daran, dafs auch das äpfelsäure Alkali einer ähnlichen Gährung und Verwesung fähig sey. Des-saignes *) hat in neuester Zeit die interessante Entdeckung gemacht, dafs die Aepfelsäure durch Gährung des äpfelsauren Kalks in Bernsteinsäure verwandelt wird, und Liebig **) hat beobachtet, dafs hierbei neben bernsteinsaurem auch essigsaurer und kohlensaurer Kalk entstehen, und dafs unter gewissen Verhältnissen diese besondere Gährung in der Art abgeändert werden kann, dafs dann unter Entwicklung von Wasserstoffgas die sich bildende oder schon gebildete Bernsteinsäure wieder zerstört wird und auch an die Stelle der Essigsäure Buttersäure u. a. tritt. Ich habe vorhin schon das bernsteinsaure Alkali unter denjenigen Salzen aufgeführt, deren Säuren mit der Zeit unter dem Einflusse eines Fermentes verändert und in Kohlensäure verwandelt werden; ich glaube aber durch einen vorläufigen Versuch auch gefunden zu haben, dafs bei einem gewissen Zeitpunkt dieser Verwandlung ebenfalls Essigsäure und Buttersäure auftreten.

*) Diese Annalen LXX, 102.

**) Ebendasselbst LXX, 104 und 363.

Jedenfalls ist diese weitere Veränderung der Bernsteinsäure unter solchen Umständen ein neuer Fingerzeig, wie sehr bei derartigen chemischen Processen auch die Zeit als wesentliches Moment in Anschlag zu bringen ist; ihre Kenntniß möge ferner für diejenigen von Nutzen seyn, welche jetzt die Gährung des Vogelbeerensaftes oder des damit bereiteten äpfelsauren Kalkes zur Fabrikation der Bernsteinsäure benutzen wollen.

Es war wahrscheinlich, daß auch unter den Gährungsproducten des citronensauren Alkalis Bernsteinsäure aufgefunden werden könne; allein bei meinen bisherigen Versuchen hierüber habe ich diese Säure nicht wahrgenommen, welcher Umstand abermals einen Beweis von der verschiedenen chemischen Constitution der Aepfelsäure und Citronensäure bei ihrer scheinbar gleichen Zusammensetzung liefert.

Es bleibt mir noch zu erwähnen übrig, daß ich die *Hippursäure* und daß aus dieser darstellbare *Glycocoll* (*Leimsüßs*) als im hohen Grade gährungsfähige Körper erkannt habe. Die erstere scheint unter Einfluß eines Fermentes und bei Gegenwart eines Alkalis ebenso zersetzt zu werden, wie durch die von Dessaignes studirte Einwirkung der concentrirten Salzsäure, nämlich in *Benzoësäure* und *Glycocoll*, welches letztere aber unmittelbar darauf unter Entwicklung einer bedeutenden Menge kohlensauren Ammoniaks selbst wieder in einfachere Producte zerlegt wird. Die Fäulniß des Pferdeharns scheint mir im Wesentlichen in nichts anderem als in der Aufeinanderfolge der Hippursäure- und der Glycocoll-Gährung zu bestehen, worüber ich indessen erst später Näheres berichten kann, wenn ich alle die Hindernisse beseitigt habe, welche sich derartigen Forschungen theils scheinbar, theils wirklich entgegenstellen.