

25. F. Hoppe-Seyler: Ueber Erregung des Sauerstoffs durch nascirenden Wasserstoff.

(Eingegangen am 10. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Vor 3 Jahren habe ich über eine Reihe von Versuchen berichtet¹⁾, durch welche nachgewiesen ist, dass Wasserstoff im Entstehungszustande bei Anwesenheit von Sauerstoff energische Oxydation veranlasst. Um möglichst einfache, unzweideutige Verhältnisse für die Erforschung dieser Eigenschaft des Wasserstoffs zu Grunde legen zu können, habe ich meine Beweisführung besonders auf das Verhalten des Palladiumwasserstoffs und des Natriums gestützt. Nach den erhaltenen Resultaten konnte nicht bezweifelt werden, dass Wasserstoff im Entstehungszustande in Berührung mit indifferentem, atmosphärischen Sauerstoff einen Theil desselben befähigt, die kräftigsten Oxydationen auszuführen, während sich zugleich Wasser bildet. Diese Thatsache war in erster Linie von Bedeutung für die physiologische Forschung, indem zum ersten Male aus den Eigenschaften chemischer Stoffe die Nothwendigkeit ersichtlich wurde, dass die energischen Oxydationen in bestimmter Abhängigkeit stehen von anderen Processen, bei welchen Körper gebildet werden, die ebenso auf den Sauerstoff wirken wie Wasserstoff im Entstehungszustande.

Durch andere Arbeiten in den letzten Jahren vollständig in Anspruch genommen, habe ich erst jetzt diese Untersuchungen wieder aufnehmen können. Inzwischen sind in diesen Berichten²⁾ eine Reihe von Mittheilungen von Traube erschienen, welche gegen meine Angaben gerichtet sind, und nach denen es scheinen kann, als seien die von mir gegebenen Erklärungen, selbst mehrere der von mir beschriebenen Versuche, ungenau. Es würde zu weit führen auf eine Kritik der Versuche und Schlussfolgerungen Traube's im Allgemeinen einzugehen; es ist nur erforderlich, diejenigen Angaben zu prüfen, welche speciell auf meine Versuche und Ergebnisse Bezug haben und zugleich eine ernstliche Beachtung zu verdienen scheinen. Einige weitere Differenzen in den Ergebnissen der Versuche werden besser ihre Erledigung finden in der ausführlichen Schilderung meiner Untersuchungen über die Activirung des Sauerstoffs, welche in der Zeitschrift für physiologische Chemie erscheinen wird.

Traube hebt die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung von Palladiumwasserstoff auf Sauerstoff hervor und sucht aus einer geheimnissvollen Wirkung des Palladiums auf Wasserstoff-

¹⁾ Diese Berichte XII, 1551. Zeitschr. für physiolog. Chemie Bd. 2, S. 22. Hoppe-Seyler, Physiologische Chemie S. 983.

²⁾ Diese Berichte XV, 659, 2421, 2434.

hyperoxyd die von mir beobachtete Blaufärbung von Jodkaliumamylumlösung zu erklären. Bekanntlich wird Wasserstoffhyperoxyd durch Palladium sowie durch Platin langsam zerlegt zu Wasser und indifferentem Sauerstoff; eine andere Einwirkung habe ich nicht finden können. Das Wasserstoffhyperoxyd habe ich nur beiläufig erwähnt¹⁾, da seine Entstehung bei Oxydationsvorgängen sehr oft beobachtet, die Erklärung derselben durch Oxydation des Wassers genügend begründet ist und die Gegenwart dieses Hyperoxyds, welches an sich keine lebhaften Oxydationen veranlasst, für die Fragen, um die es sich handelte, ziemlich gleichgültig erschien. Nach Traube soll Wasserstoffhyperoxyd nicht aus Wasserstoff im Entstehungszustande und indifferentem Sauerstoff entstehen ausser bei Gegenwart von Wasser. Ist aber Palladium stark mit Wasserstoff gesättigt, so entwickelt es im ganz trockenen Raume Wasserstoff, sobald der Wasserstoffdruck unter einer Atmosphäre fällt, es bildet sich Wasser und Wasserstoffhyperoxyd, allmählich nimmt die Entwicklung ab und der letzte Gehalt entweicht im Wasserstoffvacuum, also auch in atmosphärischer Luft, wie es Graham schon geschildert hat, kaum bemerkbar bei gewöhnlicher Temperatur. Entwickelt sich der Wasserstoff am Palladiumbleche sehr lebhaft, so lässt sich keine Activirung von Sauerstoff nachweisen, so wenig als am Zink und mässig verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, offenbar weil der Sauerstoff gar nicht an den Ort gelangen kann, an dem der Wasserstoff entsteht.

Die Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff im Entstehungszustande war von mir unter Anderem begründet durch die Reaktionen:

- 1) Dass Palladiumwasserstoff in Berührung mit Sauerstoff Jodkaliumstärkelösung blau färbt,
- 2) dass diese Körper bei ihrer Einwirkung auf einander Indigocarminlösung unter Gelbfärbung oxydiren,
- 3) dass sie Oxyhämoglobinlösung oxydiren zu Methämoglobin,
- 4) dass sie Ammoniak oxydiren zu salpetriger Säure.

Diese kräftigen Oxydationen erfolgen constant und je nach ihrer Empfindlichkeit mit verschiedener Geschwindigkeit. Sie erfolgen dagegen nicht, wenn statt Palladiumwasserstoff frisch geglühtes Palladium verwendet wird. Sie erfolgen ausserdem nicht mit verdünnter, reiner und neutraler Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, gleichgültig, ob Palladium zugegen ist oder nicht, nur ist das Metall vorher ausgeglüht anzuwenden. Warum Traube diese Reaktionen nicht erhalten hat, kann nicht meine Aufgabe sein, hier zu erörtern; unrichtig sind seine Angaben jedenfalls und zwar in diesen höchst einfachen Reaktionen. Mehrere seiner geschilderten Versuche lassen schon in der Beschrei-

¹⁾ Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 2, S. 24.

bung ihre Mängel erkennen, z. B. S. 2425 Versuch b und Seite 2431 Versuch mit 3 Fläschchen.

Stellt man ein ausgeglühtes Platin- oder Palladiumblech in eine Mischung von Indigcarminlösung und etwas Wasserstoffhyperoxyd, so behält die Mischung ihre blaue Farbe viele Tage lang, während die gleiche Mischung allmählich verblasst und gelb wird, wenn das Palladiumblech mit Wasserstoff beladen ist. Die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd hat auf den Oxydationsvorgang keinen Einfluss, sondern allein der austretende Wasserstoff, wenigstens ist die Geschwindigkeit der Oxydation keine grössere bei Gegenwart des Hyperoxyds.

Oxyhämoglobin zerlegt das Wasserstoffhyperoxyd bekanntlich ziemlich schnell zu Wasser und indifferentem Sauerstoff, ohne dass der Farbstoff selbst eine Aenderung erleidet; activer Sauerstoff, auch Ozon, führt ihn in Methämoglobin über.

Ob Wasserstoffhyperoxyd durch Wasserstoff im Entstehungszustande reducirt wird, lässt sich mit Palladiumwasserstoff nicht untersuchen, weil es durch Palladium zu Wasser und Sauerstoff allmählich zerlegt wird. Fügt man Eisenoxydulsalz oder andere sich mit indifferentem Sauerstoff selbst oxydirende Stoffe zum Wasserstoffhyperoxyd, so tritt kräftige Oxydation von Indigcarminlösung und dergleichen ein, vollkommen entsprechend den von mir ausgesprochenen Schlussfolgerungen der Activirung durch Reduktion. Für den Versuch mit Jodkaliumstärkelösung ist Eisenoxydulsalz bekanntlich wegen Oxydsalzbildung nicht zu verwenden, weil sofort Jod frei wird auch ohne Wasserstoffhyperoxyd.

Traube sagt ferner, dass die von mir geschilderte Oxydation des Benzols durch Palladiumwasserstoff und indifferenten Sauerstoff auch ohne Wasserstoff im Entstehungszustande durch Wirkung von Benzol auf die Luft geschehe. Der einfache Versuch, Benzol mit ausgeglühtem Palladium und Luft zu schütteln, überzeugt vom Gegentheil, denn es bildet sich kein Phenol u. s. w., während bei Anwendung von Palladiumwasserstoff um so reichlicher die Oxydationsprodukte erhalten werden, je stärker innerhalb gewisser Grenzen das Palladiumblech mit Wasserstoff beladen ist.

Auch muss ich entgegen den Angaben von Traube hervorheben, dass man beim Schütteln von Petroläther mit Natronlauge und Luft kaum geringe Spuren von Oxydationsprodukten in längerer Zeit erhält, während sich mit Wasser und Luft langsam oxydirendes Natrium nur hinreichende Quantitäten zur Trennung der Alkohole von den Säuren zur Bestimmung von Schmelzpunkten, Oxydation der Alkohole mit Chromsäure und Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen ergeben hat.

Traube hat endlich meine Vergleichung der Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff und der Oxydation bei Fäulnissprocessen mit Vorgängen im thierischen und pflanzlichen Organismus angegriffen.

Ich verzichte hier auf eine Kritik seiner Versuche; dieselben können über die Richtigkeit oder Unrichtigkeit meines Vergleiches gar keine Auskunft geben.

Die von Traube gegen meine Angaben über die Activirung des Sauerstoffs erhobenen Einwände halte ich hiermit für vollständig erledigt und finde in ihnen keinen Grund, meine Angaben in irgend einem Punkte zu verändern, sehe mich aber genöthigt auf eine Bemerkung einzugehen, welche im Eingange der ersten Mittheilung¹⁾ über Traube's Verdienste um die physiologische Wissenschaft handelt, wenn auch ohne Zusammenhang mit dem Gegenstande dieser Mittheilung im Uebrigen. Traube spricht von Irrthümern Liebig's und R. Meyer's, welche durch seine Arbeiten widerlegt seien, citirt diese Arbeiten und klagt, die Physiologen schwiegen darüber, dass er zuerst mit zwingenden Gründen darauf hingewiesen habe, dass der eigentliche Herd der respiratorischen Prozesse nicht das Blut, sondern die Gewebe des Körpers seien u. s. w. Die citirten Arbeiten enthalten keine eigenen Versuche, keine Beobachtungen, sondern allein Hypothesen, gestützt auf Versuche von Voit und Annahmen über Respirationsverhältnisse von Sauerstoff und Kohlensäure, deren Unrichtigkeit längst erwiesen und anerkannt ist. Das Schweigen der Physiologen ist um so mehr ein berechtigtes, als die Arbeiten Traube's den Gegenstand, über den er hier spricht, überhaupt kaum berühren, auch nicht wohl in Erwägung ziehen konnten.

Schon vor 8 Jahren ist von St. Claire-Deville und Debray²⁾ eine Zerlegung der Ameisensäure durch Rhodium- oder Iridiummoir kurz beschrieben, welche eine interessante Parallele mit der Gährung dieser Säure mit Kloakenschlamm bietet. Sowie man nämlich mit ein wenig Kloakenschlamm bei Ausschluss der atmosphärischen Luft fast unbegrenzte Mengen von ameisenurem Calcium zu Calciumcarbonat, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegen kann, gelingt dies auch mit Rhodiummoir, wie man ihn durch Zersetzung von Rhodiumhexachloridchlornatrium mit Ameisensäure erhält. Das Rhodium wirkt hier sehr ähnlich einem Fermente, indem es selbst unverändert aus der Zerlegung hervorgeht. Dieser Versuch eignet sich sehr gut zur Demonstration in Vorlesungen, aber wenn man auch bei Anwendung von reiner Ameisensäure sehr lange das feinzerteilte Metall wirksam findet oder durch Behandlung mit starker Salzsäure reinigen kann, so ist es doch recht empfindlich in dieser Einwirkung gegen verschiedene andere Einflüsse.

¹⁾ Diese Berichte XV, 660.

²⁾ Compt. rend. T. LXXVIII, 1782, 1874.

Ich habe sehr leicht constatiren können, dass bei Gegenwart von Sauerstoff auch hier der aus Ameisensäure abgespaltene Wasserstoff den Sauerstoff activirt und dem entsprechend Jodkaliumstärkelösung bläut und Indigocarminlösung oxydirt, dagegen nahm bei Gegenwart von freiem oder kohlenurem Ammoniak die Wirkung ab, erlosch dann gänzlich und wurde auch durch Kochen mit Salzsäure nicht wieder hergestellt. Ebenso wurden ein Paar Gramm Rhodiummohr unwirksam, als sie mit etwas Eisenoxyd, Gyps und ameisenurem Calcium und Wasser eingeschlossen standen. Das von Gyps und Eisenoxyd durch Salpetersalzsäure und Waschen mit viel Wasser gereinigte Rhodium musste wieder in Hexachloridchlornatrium verwandelt und von Neuem reducirt werden, um wirksamen Rhodiummohr zu geben.

Auf milchsuren Kalk in wässriger Lösung wirkt Rhodiummohr nicht ein, selbst nicht bei 160°, auch auf Glycerin und auf Traubenzucker wurde keine Einwirkung gefunden.

Graham scheint Rhodium auf seine Fähigkeit Wasserstoff aufzunehmen nicht geprüft zu haben. Eine Aufnahme von Wasserstoff findet statt, wenn man geglühten Rhodiummohr am Zinkpol einer Zink-Kohlebatterie einige Zeit in verdünnter Schwefelsäure verweilen lässt. Während an dem mit der Kohle in Verbindung stehenden Platinbleche sofort nach Schliessung des Stromes Sauerstoff entwickelt wird, bleibt am Rhodiummohr die Gasentwicklung längere Zeit aus, tritt dann allmählich ein und verstärkt sich. Kehrt man dann den Strom um, so bleibt am Rhodium wieder einige Zeit die Gasentwicklung aus. Geglühter Rhodiummohr mit Wasserstoff beladen und gut mit Wasser gewaschen zeigt dieselben Reduktions- und bei Sauerstoffzutritt Oxydationserscheinungen wie Palladiumwasserstoff. Eine wesentliche Verunreinigung des für diese Versuche benutzten Rhodiums mit Palladium, Platin u. s. w. war durch seine Darstellung ausgeschlossen.

Aus diesem Verhalten ist nun ersichtlich, dass der mit Ameisensäure reducirte Rhodiummohr bereits Wasserstoff enthält und dass überhaupt bei der Einwirkung auf Ameisensäure stets Rhodiumwasserstoff vorhanden ist. Die Oxydationserscheinungen, welche ich an ihm bei Sauerstoffzutritt gefunden habe, geben hiernach keinen entschiedenen Beweis dafür, dass der aus Zerlegung der Ameisensäure entstehende Wasserstoff Sauerstoff activire, da diese Erregung des Sauerstoffs bei der Zerlegung von Rhodiumwasserstoff geschehen sein kann.

Wasserstoffhyperoxyd wird durch Rhodiummohr stürmisch zu Wasser und indifferentem Sauerstoff zersetzt, gleichgültig, ob im Rhodium sich Wasserstoff befindet oder nicht.

Die einem Fäulnissfermente sehr ähnliche Wirkung des Rhodiummohrs ist um so interessanter, als dieser absolut unlösliche Körper

den Beweis liefert, dass auch Spaltungen wie die der Ameisensäure oder des Alkohols unter Wasserstoffentwicklung an der Oberfläche fester Körper erfolgen können. Man hat demgemäss Grund anzunehmen, dass es auch ungelöste Fermente gebe; es ist auch, wie ich bald hoffe nachweisen zu können, wahrscheinlich, dass sie im lebenden Organismus eine wichtige Rolle spielen.

26. F. Hoppe-Seyler: Gährung der Cellulose.

(Eingegangen am 10. Januar; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Baumann.)

Durch Versuche von Popoff¹⁾ ist es wahrscheinlich gemacht, dass durch Fermente im Kloakenschlamm Cellulose zu Kohlensäure und Sumpfgas umgewandelt wird. Es ist mir jetzt gelungen dies mit aller Entschiedenheit zu beweisen.

Eine kleine Portion durch Schlämmen gereinigten Kloakenschlammes von bekanntem Gehalte 1) an organischen Stoffen im Ganzen, 2) speciell von in Alkohol, Aether, verdünnter Salzsäure, verdünnter Natronlauge unlöslicher Cellulose wurde in einer Flasche auf einer gewogenen Menge von Filtrirpapier von bekanntem Gehalte an Cellulose und mit destillirtem Wasser eingeschlossen und nur die sich entwickelnden Gase durch ein passend gebogenes Glasrohr, welches in der Bohrung des fest aufgesetzten Kautschukstopfens steckt, abgeleitet. Das offene Ende dieses Rohres befindet sich unter Quecksilber seit Anfang des Versuches, und die entweichenden Gase sind über Quecksilber aufgefangen. Dieser Gährungsversuch ist seit 13 Monaten im Gange, seit mehreren Monaten bei Ausschluss von Licht. Nie ist in dieser Zeit atmosphärische Luft in das Rohr oder die Flasche gelangt. Der Gasdruck in der Flasche war stets über 1 Atmosphäre.

Es sind bei diesem Versuche bis jetzt mehrere Liter Gas aufgefangen, bei ungefähr 20° Stubentemperatur täglich 20—25 ccm und in diesen Gasportionen, die sämmtlich einzeln nach Bunsen's Methoden analysirt sind, ist bereits mehr als doppelt so viel Kohlenstoff gefunden als das Gewicht der organischen Substanz betrug, welche im Kloakenschlamm eingeführt war. Da nun ausser dem Schlamme nur Filtrirpapier eingebracht ist, muss mindestens der grösste Theil der entwickelten Kohlensäure und des Sumpfgases aus dem Papiere herkommen. Das entwickelte Gas enthält neben etwas über 50 Volumprocent Kohlensäure ungefähr 45 Volumprocent Sumpfgas und wenige Procente Wasserstoffgas. Es müssen also organische Stoffe gebildet

¹⁾ Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 10, S. 113.