

## 82. G. Bredig: Über den Mechanismus der Oxydationsvorgänge.

[Aus dem Institut für physikal. Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule Karlsruhe i. B.]

(Eingegangen am 28. Januar 1914.)

Unter den gleichen und ähnlichen Überschriften hat H. Wieland<sup>1)</sup> eine Reihe interessanter Mitteilungen veröffentlicht, in denen u. a. auch Bildung und Zerfall der Ameisensäure eine gewisse Rolle spielen. Unter dem gleichen Titel hat ferner A. Bach<sup>2)</sup> ebenfalls die freiwillige direkte Bildung von Ameisensäure aus Kohlendioxyd und Palladiumwasserstoff neben der von H. Wieland behaupteten direkten Bildung aus Kohlenoxyd und Wasser für »denkbar« erklärt. Durch die vorausgehende Mitteilung glaube ich nun den experimentellen Beweis für die vielleicht auch biologisch<sup>3)</sup> nicht unwichtige Tatsache erbracht zu haben, daß unter geeigneten Bedingungen eine solche direkte Reduktion des Kohlendioxyds in der Tat auch freiwillig (ohne Mithilfe starker Reduktionsmittel und hoher Kathodentiale) sogar sehr weitgehend erfolgen kann.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich die Leser der genannten, auch von mir geschätzten Untersuchungen von Wieland auf einige Veröffentlichungen aus meinem Laboratorium hinweisen, die Hr. Wieland entweder gar nicht, oder an einer unrichtigen Stelle und in einer Weise zitiert hat, die einen ganz falschen Begriff von ihrem Inhalte geben muß. So beschäftigte sich Hr. Wieland<sup>4)</sup> u. A. auch mit der Reduktion des Methylenblaus bei der Schardingerschen Reaktion auf ungekochte Milch. Er schreibt dabei von meinen Arbeiten nur Folgendes:

»Bredig und Sommer<sup>5)</sup> haben nun vor drei Jahren gezeigt, daß durch Metallsole, namentlich Platinsol, die Reduktion des Methylenblaus durch Formaldehyd ebenfalls katalytisch beschleunigt werden kann. In dieser Beobachtung ist der erste Einzelfall der von mir allgemein studierten Reaktion gegeben.«

Bei vielen Lesern, die nicht zugleich zur Zeitschr. f. physikal. Chemie greifen können, muß durch ein derartiges Zitat der Eindruck entstehen, als hätte ich mich in Gemeinschaft mit F. Sommer nur für den an sich recht gleichgültigen »Einzelfall« der katalytischen Reduktion des Methylenblaus durch Formaldehyd und zwar ganz

<sup>1)</sup> B. 45, 484, 679, 2606 [1912]; 46, 3327 [1913].

<sup>2)</sup> B. 46, 3864 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. besonders die sehr anregenden Ausführungen von E. Baur, Ph. Ch. 63, 683 [1908]; 72, 323 [1910]; B. 46, 852 [1913].

<sup>4)</sup> B. 45, 2609 [1912].

<sup>5)</sup> Ph. Ch. 70, 34 [1909].

ohne Rücksicht auf Fermentfragen interessiert. Man muß nach diesem Zitate Wielands glauben, daß nur dieser sich allgemeiner der Frage nach dem Mechanismus solcher Oxydationsvorgänge und der Auffassung des Schardingerschen Enzyms als Dehydrogenase gewidmet habe.

In einer späteren Mitteilung<sup>1)</sup> bespricht Hr. Wieland noch allgemeiner und ausführlicher die »Dehydrierung als treibende Ursache von biologischen Oxydationen« und den event. Ersatz des Palladiumschwarz durch ein organisches Ferment. Gerade in dieser Mitteilung Wielands ist nun meine, von ihm früher schon so wenig sinngemäß zitierte Abhandlung, sogar beim Studium des Schardingerschen Milchenzyms mit Methylenblau, überhaupt nicht mehr erwähnt. Ebenso wird von Hrn. Wieland beim Gleichgewichte zwischen Palladiumwasserstoff und Methylenblau oder Chinon die ausführliche, auch bereits mit Rücksicht auf Katalyse und Fermentfragen in meinem Laboratorium ausgeführte Studie von H. G. Denham<sup>2)</sup> über die ebenfalls umkehrbare Reaktion und das Gleichgewicht von Titanisalen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin als Katalysator mit keinem Worte genannt. Schlägt man jedoch diese Arbeiten aus meinem Laboratorium auf, so wird man u. a. finden, daß die von Hrn. Wieland als »Einzelfall« so beiläufig abgetane Abhandlung von Bredig und Sommer, zu der Hr. Wieland so interessante Fortsetzungen und zwar, geradeso wie wir, unter ausdrücklicher Berücksichtigung der Enzymwirkungen gegeben hat, den direkten Titel »Anorganische Fermente V«, »Die Schardingersche Reaktion und ähnliche enzymartige Katalysen« führt. In derselben<sup>3)</sup> ist ausdrücklich gesperrt gedruckt: »Dementsprechend haben wir gefunden, daß auch die »anorganischen Fermente« ebenso wie das Milchenzym mit großer Leichtigkeit den Sauerstoff des Methylenblaus auf oxydierbare Stoffe wie Formaldehyd oder, wie man es wohl besser ausdrückt, den Wasserstoff des letzteren auf reduzierbare Stoffe wie obigen Farbstoff zu übertragen vermögen, und zwar ist die Übereinstimmung im Verhalten des anorganischen und des Milchfermentes auch bei dieser Schardingerschen Reaktion eine in vielen Punkten überraschende.« In derselben Abhandlung befindet sich ein Schlußkapitel, in dem es als Ziel der Arbeit bezeichnet wird, »die Analogien zwischen der gewöhnlichen Katalyse und der Wirkung der direkten und indirekten Oxydasen und Hydrogenasen etwas näher

<sup>1)</sup> B. 46, 3327, 3339 [1913].

<sup>2)</sup> H. G. Denham, Ph. Ch. 72, 641 [1910].

<sup>3)</sup> G. Bredig und F. Sommer, Ph. Ch. 70, 35 [1910].

zu untersuchen.« Als Fortsetzung erschien dann ebenfalls unter dem Titel »Anorganische Fermente VI« aus meinem Laboratorium die Untersuchung von Th. Blackadder<sup>1)</sup> über die dehydrierende »Katalytische Zersetzung der Ameisensäure durch Rhodium«, wieder unter Hinweis auf die analoge Wirkung der Organismen<sup>2)</sup>. Tatsächlich haben auch andre Fachleute<sup>3)</sup> in der Abhandlung von Bredig und Sommer etwas mehr als nur einen »Einzelfall« gesehen. Ich darf daher wohl die Leser der Wielandschen Arbeiten im Interesse der Sache bitten, neben diesen auch die hier genannten Abhandlungen aus meinem Laboratorium zur Hand zu nehmen. Ebenso muß auch auf die wichtige, von Hrn. Wieland ignorierte Abhandlung von C. Engler und R. O. Herzog<sup>4)</sup>: »Zur chemischen Erkenntnis biologischer Oxydationsreaktionen« hingewiesen werden.

### 83. E. H. Riesenfeld und W. Mau: Höhere Oxydationsprodukte des Chroms. 6. Mitteilung. Darstellung der blauen Überchromsäure.

[Aus dem Chemischen Universitätslaboratorium,  
Abteilung der naturw.-mathem. Fakult., Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 9. Februar 1914.)

Während die Darstellung der Salze der Überchromsäure keine besonderen Schwierigkeiten bot<sup>5)</sup>, wollte die der freien Säure infolge ihrer starken Zersetzlichkeit durchaus nicht gelingen. Und doch schien die Darstellung der blauen Überchromsäure deswegen besonders wünschenswert, weil sie sich von den roten und blauvioletten Perchromaten durch ihre Färbung unterschied. Es war daher von vornherein nicht vorauszusehen, welche Zusammensetzung diese Säure hat. Nur auf indirektem Wege konnte der eine von uns früher beweisen<sup>6)</sup>,

<sup>1)</sup> G. Bredig, Ch. Z. 1911, 1095. Th. Blackadder, Ph. Ch. 81, 385 [1912].

<sup>2)</sup> Auch die bekannte Indophenol-Reaktion der Organismen wird von den »anorganischen Fermenten« nachgeahmt. Ich bin zurzeit mit Hrn. Dr. S. Toda mit dem Studium dieser Erscheinung beschäftigt. Literatur vergl. R. Brandt, Zentralbl. f. Bakteriol., I. Abt., 72, 1 [1913].

<sup>3)</sup> Vergl. A. Bach in Oppenheimers Handbuch der Biochemie, Ergänzungsband S. 163.

<sup>4)</sup> C. Engler und R. O. Herzog, H. 59, 327 [1909].

<sup>5)</sup> B. 38, 1885 [1905]; 41, 3941 [1908].

<sup>6)</sup> B. 38, 3578 [1905]; 41, 2826 [1908].