

149. C. Wehmer: Biochemische Zersetzung des Kohlenoxyds.

[Aus d. Bakteriolog.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Hannover.]

(Eingegangen am 24. März 1926.)

Leuchtgas in Berührung mit eingestellten Topfpflanzen ändert — wie ich feststellen konnte — alsbald seine Beschaffenheit in der Richtung, daß zunächst die Palladium-Reaktion verschwindet, es verbleibt im wesentlichen ein Gemenge von Wasserstoff und Methan mit Kohlensäure. Diese gelegentlich meiner Versuche über Leuchtgas-Wirkung¹⁾ gemachte Beobachtung wurde dann näher verfolgt, das Ergebnis ist ein weiterer Beitrag zur Natur des Kohlenoxyds.

Da grüne Pflanzen Kohlenoxyd unberührt lassen, mußte seine Zersetzung von der Topferde ausgehen²⁾; wurde diese durch sterilen Sand, Gips und dergl. als Kulturboden ersetzt, so verschwand auch das Gas nicht, dagegen hatte die Erde ohne Pflanze die gleiche Wirkung.

Daß kein rein chemisch-physikalischer Prozeß in Frage kam, konnte durch Versuche gezeigt werden: Getrocknete Erde war wirkungslos, feuchte, sterilisierte oder mit antiseptischen Stoffen getränkte (Sublimat, Carbolsäure) ebenfalls. Die Wirkung mußte also eine biochemische sein, Kulturboden ist bekanntlich Träger einer Welt von Mikroorganismen.

Aus der Topferde wurde dann in üblicher Weise eine Anzahl anspruchsloser Bakterien isoliert³⁾, von denen eine Art in Reinzucht das Vermögen der Kohlenoxyd-Zersetzung in besonderem Grade besaß. In Böden verschiedener Herkunft war sie so reichlich vorhanden, daß die Versuche unmittelbar mit diesen gemacht werden konnten. Es wurden dafür außer Leuchtgas Gemenge von Kohlenoxyd mit Luft, vergleichsweise auch Wasserstoff und Methan, herangezogen; über das Wesentliche der Ergebnisse sei hier in kurzen Zügen berichtet. Die Gase wurden mangels besonderer Apparate für solche Arbeiten in größeren Vakuum-Exsiccatoren oder Gasglocken mit Wasser-Abschluß der Wirkung eingestellter Schälchen oder kleiner Blumentöpfe mit durchfeuchteter Erde überlassen. Einzelheiten muß ich hier übergehen.

Leicht und verhältnismäßig schnell wurde das Kohlenoxyd bei Gegenwart von Luft-Sauerstoff zersetzt, die gebildete Kohlensäure auch durch Kalkwasser oder Kalilauge nachgewiesen; in einem Falle lieferten 3.6 l Leuchtgas rund 315 ccm durch Lauge absorbiertes CO₂. Die Einwirkung kann aber weiter gehen, bei Anwesenheit genügenden Sauerstoffs kommt es schließlich zur fast restlosen Verbrennung aller Gasbestandteile, humose Erde ist Träger sehr lebhafter Wirkungen auch auf Kohlenstoff-Verbindungen, zumal Kohlenwasserstoffe.

Wasserstoff- und Methan-Oxydation durch Bakterien ist nicht neu⁴⁾, ein Besonderes liegt in unserem Falle vielleicht darin, daß die „giftige“ Be-

¹⁾ Z. Ang. **31**, 205 [1918].

²⁾ Einige ältere Untersucher fanden keine besondere Veränderung des Leuchtgases beim Durchgang durch Erde, Biefel und Poleck wollen sogar prozentische Zunahme des Kohlenoxyds beobachtet haben.

³⁾ Über diese Bakterien wird von anderer Seite ausführlich berichtet werden.

⁴⁾ Zuerst wohl von Kaserer (Ztschr. Landw. Versuchsw. Österr. **8**, 789 [1905] und l. c. unten) und Söhnngen (Zentralbl. für Bakteriolog. [II] **15**, 513 [1905]) nachgewiesen.

schaffenheit des Steinkohlengases kein Schutz gegen seine biochemische Zersetzung ist, auch Cyan- und Schwefelverbindungen, Benzol und andere, werden dabei zerstört; CO gehört übrigens nicht zu diesen für Pflanzen schädlichen Bestandteilen, grüne Gewächse wie Mikroorganismen sind gegen dies für höhere tierische Organismen so eminent giftige Gas ganz unempfindlich⁵⁾. Praktisch ist die Erdwirkung zunächst eine „Entgiftung“.

In meinen Versuchen wurde Leuchtgas bei Zimmertemperatur im Verlauf von 1–2 Wochen durch ca. 100 g Erde kohlenoxyd-frei, dieser Bestandteil war mit Palladiumchlorür nicht mehr nachweisbar, die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion unter den eingehaltenen Bedingungen lag— in Übereinstimmung mit früheren Feststellungen — bei ca. 2 ccm auf 800 ccm Vol. (0.25 % ungef.). Festgestellt wurden z. B.

a) CO in Leuchtgas	b) CO mit atmosphärischer Luft gemengt.
Verschwunden waren:	Ebenso:
40 ccm CO (1 %) nach 10 Tagen	230 ccm CO (10 %) nach 8 Tagen
80 „ „ (8 %) „ 18 „	270 „ „ (10 %) „ 8 „
230 „ „ (10 %) „ 12 „	800 „ „ (10 %) „ 13 „
400 „ „ (10 %) „ 12 „	

Eigenartig ist hier das Verschwinden des Vielfachen des Gases in fast derselben Zeit.

Daß in Kontrollversuchen ohne Erde auch noch nach 5 Wochen die Palladium-Reaktion so gut wie unverändert fortbestand, braucht kaum erwähnt zu werden. Zersetzung durch Licht⁶⁾ beispielsweise ist jedenfalls so geringfügig, daß sie nicht ins Gewicht fällt, auch blieb hier bei Abschluß des Gasraums durch Wasser der Stand der Sperrflüssigkeit derselbe (keine Volumverminderung durch CO₂-Absorption). Über vergifteter Erde (Carbolsäure 1 %) nahm die Pd-Reaktion gleichfalls nicht nachweisbar ab.

Das Kohlenoxyd kann aber ebenfalls, wenn schon langsamer, bei Abschluß des Luft-Sauerstoffs zerstört werden. Diese zunächst auffällige anaerobe Zersetzung erklärt sich aus den Begleiterscheinungen. Es handelt sich allem Anschein nach um eine Oxydation durch anderweitig frei werdenden Sauerstoff.

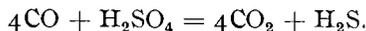
Ein kleiner Topf feuchter Blumenerde, in eine Atmosphäre von reinem CO gebracht, löst alsbald eine auffällige Wirkung aus: Das Sperrwasser beginnt anzusteigen, nach einigen Wochen ist auch hier das Gas völlig verschwunden, der bescheidene, nicht mehr brennbare Gasrest ist reich an Schwefelwasserstoff. Topf wie Erde sind durch abgeschiedenes Schwefel-eisen geschwärzt, das mit Schwefelwasserstoff beladene Sperrwasser trübt sich nach Auseinandernehmen des Apparates an der Luft binnen kurzem stark milchig durch abgeschiedenen Schwefel.

Der Schwefelwasserstoff entstammt den in der Erde nachgewiesenen Sulfaten, deren Reduktion das Verschwinden des CO begleitet, das seinerseits wohl mit dem Sauerstoff der Schwefelsäure in vom Wasser absorbierte Kohlensäure übergeht. Oxydation und Reduktion greifen allem Anschein nach eng ineinander (Oxydo-reduktion). Freier H₂S oder Ferrosulfat reagieren

⁵⁾ Entgegen anderslautenden Behauptungen konnte ich das noch neuerdings wieder erhärten (Ber. D. Botan. Ges. **43**, 184 [1925]).

⁶⁾ Potain und Drouin, C. r. **126**, 938 [1898].

unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht mit CO (oder Ameisensäure⁷⁾); denkbar wäre vielleicht noch eine Zwischenreaktion (etwa über COS), das sei dahingestellt, der Effekt kommt auf dasselbe hinaus:



Bezeichnend ist, daß unter solchen Bedingungen lediglich das CO, nicht Wasserstoff oder Methan, zu der ergiebigen H₂S-Bildung führt.

1 l reines CO (aus Oxalsäure und Schwefelsäure, Laugen-Vorlage, rein abbrennend) wurde so binnen 6 Wochen bis auf einen nicht mehr brennbaren, H₂S-reichen Rest von 75 ccm zersetzt; in einem anderen Falle blieben von 1 l CO rund 200 ccm Restgas von ganz derselben Beschaffenheit; die entstandene Kohlensäure wird meist vom Wasser verschluckt (Löslichkeits-Verhältnis von CO:CO₂ rund 2,5:100).

Bei dieser anaeroben Zersetzung des CO kommen andere Bakterien-Arten als vorher in Betracht; in dem H₂S-reichen Wasser findet man auffällig große Spirillen (bis 20 μ lang) und Stäbchen (10 μ), teils geschwärzt durch FeS-Einschlüsse, schon durch ihre Dimensionen verschieden von den bislang beschriebenen, relativ kleinen, desulfurierenden Bakterien⁸⁾, deren Wohnort der Schlamm von Teichen und Flüssen ist. Der Sauerstoff bakteriell reduzierter Sulfate soll nach bisheriger Annahme zur Oxydation organischer Substanz dienen (Energiegewinnung), mir scheint das nach allem doch etwas zweifelhaft; Abscheidung schwarzen Schwefeleisens, wie sie im Großen am Boden des Schwarzen Meeres z. B. vor sich geht⁹⁾, hängt in meinen Versuchen offenkundig von Anwesenheit des CO ab; ob solches freilich in Wässern vorkommt, steht dahin, dürfte hier bei seiner nachweislichen Zersetzlichkeit durch Mikroorganismen auch wohl nicht lange existenzfähig sein.

Der Literatur zufolge soll der Wasserstoff — nicht Methan oder CO — bei Gegenwart von Nitraten oder Sulfaten anaerob durch Bakterien verbrannt werden können¹⁰⁾. Nicht nur mit Methan, sondern auch mit Wasserstoff verliefen meine genau unter den gleichen Bedingungen wie die mit CO gemachten Versuche unbefriedigend, Reduktion der Sulfate fehlte ganz. Von 1 l Methan (aus Natriumacetat) blieben nach vielen Wochen noch rund 800 ccm unverändert brennbaren Restes, von 1450 ccm Wasserstoff nach 115-tägigem Kontakt mit der gleichen Erde noch 520 ccm brennbares, geruchloses Gas; erst ein Gemenge von 1 l Wasserstoff mit 400 ccm Sauerstoff wurde völlig oxydiert (5 Wochen). Das deutet nicht auf einen Einfluß der Sulfate in diesem Falle, ihre Reduktion scheint an Vorhandensein von Kohlenoxyd gebunden.

Ob nun die Verarbeitung dieses Gases für unsere Bakterien notwendig, nur vorteilhaft oder ganz entbehrlich ist, ob das Gas lediglich energetisch

⁷⁾ Über Ameisensäure (Wieland) scheint auch nach Traube und Lange, B. 58, 2773 [1925], die aauerstoff-lose Oxydation des Kohlenoxyds nicht zu verlaufen.

⁸⁾ Beyerinck 1895, van Delden und andere bei Czapek, Biochemie d. Pflanzen, 2. Aufl., 3. Band, S. 168.

⁹⁾ Zelinsky bringt sie wohl mit Recht mit Sulfat-Reduktion, nicht mit Fäulnis-Prozessen (Andrussow) in Verbindung, ähnlich Issatchenko.

¹⁰⁾ Lebedeff, Nikitinski und andere; Kaserer gelang der Prozeß hier ebenso wenig wie beim CO.

oder auch als Baumaterial genutzt wird¹¹⁾, lasse ich hier unerörtert; in der benutzten Erde steht ihnen jedenfalls hinreichend Kohlenstoff in organischer Form zu Gebote. Auf diese Fragen, einschließlich der experimentellen Einzelheiten komme ich in einer ausführlicheren Mitteilung zurück.

150. E. Berl und H. Burkhardt:
Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und
Wasserstoff auf trockenem Wege.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Seit der Einführung der Elementaranalyse durch Liebig sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, diese Methode entweder rascher oder mit kleinen Substanzmengen ausführen zu können¹⁾. In den nachfolgenden Ausführungen soll nun eine Schnellmethode beschrieben werden, welche als Halb-Mikromethode angesprochen werden kann. Das Prinzip dieser einfachen Methode besteht darin, die organische Substanz, enthaltend ungefähr 10—15 mg Kohlenstoff, innigst mit trockenem, von organischer Substanz und Carbonaten freiem Bleichromat²⁾ zu mischen und dieses Gemisch in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas bis zur dunklen Rotglut zu erhitzen. Die Verbrennungsgase, die neben Luft-Bestandteilen Wasserdampf und Kohlendioxyd enthalten, werden unmittelbar in einem kleinen Schwefelsäure-Gefäßchen ihres Wasserdampfes beraubt und das getrocknete Endgas auf seinen Kohlendioxyd-Gehalt entweder gasvolumetrisch oder gewichtsanalytisch geprüft. Diese Methode ist in vielen Fällen anwendbar und gibt, wie eine am Schluß wiedergegebene Übersicht zeigt, gute Ergebnisse. Stoffe, welche schwer verbrennliche Zersetzungsprodukte ergeben, wie dies z. B. das Sulfonal tut, weisen zu geringe Zahlen für Kohlenstoff auf. Flüssigkeiten mit nicht zu tiefen Siedepunkten (über 120⁰) lassen sich nach dieser Schnellmethode, bei der die Erhitzungsdauer 10 Min. nicht zu überschreiten braucht, anstandslos verbrennen.

Apparatur (Tafel 1): Das Verbrennungsröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas³⁾ oder Quarzglas von einem äußeren Durchmesser von 9—10 mm und ca. 25 cm lang wird sorgfältig getrocknet, durch einen Glashahn abgeschlossen und zum Zwecke der Einfüllung vertikal in ein Stativ eingespannt. Man schiebt ein kleines Glasstäbchen (1), das fast

¹¹⁾ Assimilation von CO bei *Bacillus oligocarbophilus* ist früher mehr beiläufig von Kaserer (Zentralbl. für Bakteriologie. [II] **16**, 769 [1906]), später von Lantzsich, ebenda **57**, 315 [1922], kurz angegeben; dieser sah die Bakterien nur wachsen, nach ersterem sollten sie das Gas auch veratmen. Bei Kaserer vermißt man in seinen fast rein theoretisierenden Betrachtungen allerdings präzisen Nachweis für die als zutreffend unterstellte Behauptung; CO₂ sollte zu CO, dies wieder zu CO₂ umgewandelt werden, die Bakterien auch nur bei Abwesenheit organischer Substanz und sehr wenig CO (bei 50—55⁰) gedeihen.

¹⁾ vergl. hierzu: Pregl, Organische Mikro-Analyse; Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers; Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie; Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 5; ferner Weygand, Z. Ang. **38**, 881 [1925].

²⁾ Zu beziehen von der Firma E. Merck, Darmstadt.

³⁾ Die Rohre halten leicht 25 Verbrennungsoperationen und mehr aus.