

## Ueber Gährungsprozesse.

von F. Hoppe-Seyler.

In einer früheren Abhandlung über die Prozesse der Gährungen und ihre Beziehungen zum Leben der Organismen (Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 12. S. 1. 1876) habe ich auf diesem grossen und schwer zu erforschenden Gebiete durch Vergleichung der Vorgänge nach ihren chemischen Eigenthümlichkeiten und möglichste Absonderung der secundär bei diesen Processen erfolgenden Reductionen und Oxydationen eine bessere Orientirung zu erreichen versucht. Eine einfache Classification der Gährungsprozesse hat sich aufstellen lassen, soweit die Prozesse genügend bekannt sind, und einige bestimmte Gesichtspunkte haben sich zur Beurtheilung derselben im Allgemeinen ergeben. Die bei den Fäulnissprocessen auftretenden Reductionen habe ich als directe Wirkungen des activen Wasserstoff und die Oxydationen als indirecte Wirkungen des activen Wasserstoff aufgefasst, insofern nach der von mir aufgestellten Ansicht der active Wasserstoff in Berührung mit Sauerstoff sich mit einem Atom desselben verbindend das andere Atom in Activität versetzt.

Um die Uebersichtlichkeit nicht zu beeinträchtigen, habe ich dieser Abhandlung im Ganzen die Form eines Entwurfes gelassen und nur bezüglich der Fäulnissveränderungen der fetten Säuren eine eingehendere Schilderung gegeben, weil die Reductionen auf ihnen hauptsächlich fussten, diese Veränderungen auch nicht genügend bekannt waren.

Aus anderen homologen Reihen sind die Gährungsveränderungen des einen oder andern Körpers bekannt aber es ist noch in keiner Reihe die Vergleichung mehrerer Glieder derselben in dieser Hinsicht ausführbar. Es galt sonach zunächst weiteres Material für solche Vergleichung zu ge-

winnen und zugleich zu untersuchen, ob die durch Gährungen an diesen Stoffen hervorgerufenen Aenderungen auch durch einfache chemische Einwirkungen erreicht werden können. Die hier zu schildernden Versuche liefern für diesen Zweck einen geringen Beitrag. Die angeführten Untersuchungen über activen Wasserstoff und activen Sauerstoff ergeben, dass die von mir aufgestellten Ansichten richtig sind.

Obwohl es nicht in meinem Plane lag, auf die Natur der Fermente bei diesen Untersuchungen einzugehen, hielt ich es doch für nöthig darauf hinzuweisen, dass eine Identificirung von Ferment, d. h. von dem chemischen Körper, welcher die Zerlegung der gährenden Substanzen bewirkt, mit den Organismen, in denen es sich bildet, unzulässig sei. Meine Unterscheidungen haben von mehreren Seiten Zustimmung gefunden und werden, davon bin ich fest überzeugt, in kurzer Zeit allgemein angenommen werden, sobald es nämlich gelungen sein wird, eine grössere Anzahl der Gährungsprocesse als einfache chemische Vorgänge aufzufassen und die in ihnen geschehenden Umsetzungen künstlich ohne Organismen auszuführen, wie dies hinsichtlich der Bildung der Milchsäure aus Zucker bereits gelungen war. Die im Folgenden zu schildernden Thatsachen werden auch hierzu Einiges beitragen.

Mit der kürzlich von Nencki<sup>1)</sup> gegebenen Darlegung über die Fermentwirkung niederer Organismen bin ich vollkommen einverstanden, nur nenne ich Ferment den gänzlich unbekanntem, durchaus hypothetischen Körper in der Hefe, der aus Zucker, Alkohol und  $\text{CO}_2$  bildet, während Nencki den ganzen Organismus als Ferment bezeichnet und deshalb innerhalb des einen Ferments (der Hefe) ein anderes, das lösliche Rohrzucker invertirende Ferment, findet.

Die zu entscheidende Frage ist nur, ob die Hypothese zu gewagt ist, dass nämlich im Organismus der Hefe ein Körper enthalten ist, der Zucker zu Alkohol und  $\text{CO}_2$  zerlegt, und vielleicht ein anderer, welcher Bernsteinsäure bildet, sei es, dass sie aus Weinsäure, Aepfelsäure oder aus einem andern

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. N. F., Bd. 17., S. 112.

Stoff entsteht. Ich halte diese Hypothese für nothwendig, weil die Gährungen chemische Prozesse sind, die auch chemische Ursachen haben müssen, wenn physikalische Einflüsse zu ihrem Zustandekommen wie in diesen Fällen nicht genügen.

Neuerdings hat Kühne,<sup>1)</sup> die Aufforderung ergehen lassen, gegen meine Unterscheidung aufzutreten, da er jedoch keinen irgend beachtenswerthen Grund hierzu anführt, halte ich es nicht für nöthig etwas zu erwidern. Das neue Wort Enzym schliesst sich der grossen Zahl neuer Namen, die

<sup>1)</sup> W. Kühne, Unters. aus dem physiol. Institut der Universität Heidelberg, Bd. 1, Heft 3, S. 296.

Unmittelbar nach der unmotivirten Warnung vor meiner Unterscheidung zwischen Organismus und Ferment lässt Kühne den Satz folgen S. 296. «Seit die Zersetzung der Albumine durch den Pankreassaft von mir erkannt worden, überlegte Herr Hoppe-Seyler, wo Albumin verdaut werde, müsse es in derselben Weise geschehen, wie ich es gefunden: neben Pepton müssten überall auch Leucin und Tyrosin entstehen. Die Herren Möhlenfeld und Lubavin mussten in seinem Laboratorium darthun, dass die Pepsinverdauung diese Produkte auch liefere.» Es ist in diesem Passus nicht ein richtiger Gedanke; alles ist unwahr. Bekanntlich hat Corvisart die Pankreasverdauung zuerst bestimmt aufgestellt, Hüfner die Unterscheidung von Pankreaswirkung und Fäulniss durchgeführt. Dass Kühne viel Leucin und Tyrosin mit Pankreas aus Eiweiss erhalten hat, (das Einzige was er für sich mit Recht in Anspruch nehmen kann), hat auf die Richtung meiner Arbeiten gar keinen Einfluss gehabt. Die Bildung von Leucin und Tyrosin bei der Magenverdauung von Casein ist von Lubavin durchaus selbstständig gefunden, von Möhlenfeld und mir nachher für Fibrin bestätigt. Mit Rücksicht auf die ganz grundlos verdächtige Selbständigkeit von Lubavin habe ich diese Erklärung für nöthig gehalten. Eine Antwort auf alle weiteren gegen mich von Herrn Kühne gerichteten Angriffe halte ich nicht für erforderlich; sie sind gehaltlos. Wenn man die fremden Ideen und den Schwulst der Phrasen fortnimmt, so bleibt von der Arbeit kaum etwas übrig. Nur der auf S. 325 sehr hervorgehobene Vorwurf, dass ich in einer Angabe von Kühne pr. Cl. statt pr. mille gelesen und Schwefelsäure oder Salpetersäure statt Salzsäure gesetzt habe, ist berechtigt, ich bedauere mein Versehen um so mehr, als es sich nun zeigt, dass die betreffende Angabe von Kühne überhaupt nichts Bemerkenswerthes enthielt und ich sie hätte ganz übergehen können.

Kühne aufgestellt hat, insofern an, dass sie alle Bezeichnungen sind für Körper, die man noch gar nicht kennt.

Die Behauptung von Kühne, dass Bacterien in mit Aether gesättigten wässrigen Flüssigkeiten leben könnten, ist ernster Beachtung nicht werth.

In meinen Auseinandersetzungen über die Gährungsprocesse habe ich hervorgehoben, dass die Einwirkung des Wassers zu ihrem Zustandekommen sehr wesentlich sei und in einer zum Theil bestimmt definirbaren Weise geschehe. Die Nothwendigkeit des Wassers für die Gährungen ist natürlich auch früheren Untersuchungen nicht entgangen; es ist mir aber nicht bekannt, wer auf sie zuerst hingewiesen hat, jedenfalls hat Liebig in seinen geistvollen Notizen über die Gährungsprocesse, welche in den früheren Auflagen seines berühmten Werkes, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie (z. B. 6. Aufl. 1846. S. 395 u. s. w.), sich finden, sie sehr entschieden betont. Herrn M. Traube war dies offenbar entgangen, als er eine Priorität in dieser Sache für sich in Anspruch nahm.<sup>1)</sup> Die Art und Weise der Einwirkung des Wassers bei den Fäulnissprocessen, wie ich sie aufgefasst habe und wie sie auch von Nencki<sup>2)</sup> neuerdings erklärt ist, findet sich meines Wissens in keiner früher publicirten Abhandlung, wenn auch Liebig schon der Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff eine besondere Bedeutung bei diesen Processen beimisst.

Weitere Untersuchungen der Einwirkung der Fäulniss auf einige organische Stoffe.

### 1. Fibrin.

Als Träger des Ferments habe ich mich bis jetzt zu Versuchen über die Einwirkung der Fäulniss faulenden Fibrins oder kleiner Portionen des schwarzen Schlamms aus Kloaken bedient. Da nun in allen Versuchen die atm. Luft ausgeschlossen wurde mit Ausnahme des kleinen Restes, der in ausgezogenen Kolbenhalze zurückblieb, durfte die Quantität

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1877. Bd. 10, S. 1988.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 17, S. 105.

des Ferments nicht zu gering genommen werden, weil eine weitere Vermehrung der niederen Organismen nur in ganz geringem Maasse stattfinden könnte, und bei sehr wenig vorhandenen Ferment die Gährung zu langsam vorschreitet.

Es ist nun wichtig festzustellen, ob die Zersetzungen der Fermentträger, des Fibrin und der Schlammbestandtheile, in die Gährungsprocesse der im Versuche geprüften Substanzen wesentlich eingreifen können. Ueber die Zersetzungen des Kloakenschlammes hat Popoff bereits Untersuchungen veröffentlicht, ich habe sie fortgesetzt aber noch nicht beenden können. Hinsichtlich des Fibrins habe ich die frühere Beobachtung weiterhin bestätigt gefunden, dass bei seiner Fäulniss nur reichliche Entwicklung von  $\text{CO}_2$ , keine solche von  $\text{H}_2$  stattfindet, wenn das Fibrin fettfrei ist. Da die Glycerinverbindungen durch Fäulniss zunächst gespalten werden, und das freiwerdende Glycerin selbst sofort der Fäulniss unterliegt, bei derselben aber stets  $\text{H}_2$  auftritt, so ist ersichtlich, dass entsprechend dem Fett- oder Lecithingehalte des Fibrins  $\text{H}_2$  in den Fäulnissgasen auftreten kann.

Es schien nun fraglich, ob das Fibrin bei seiner Fäulniss auch Reductionen anderer Stoffe ausführen könnte. Ich habe deshalb Fibrin mit Wasser und Gyps im zugeschmolzenen Glasrohre 2 $\frac{1}{2}$  Jahr lang liegen lassen, dann die Spitzen der Röhren in der Weise geöffnet, dass die ausströmenden Gase über Quecksilber aufgefangen wurden. In dem einen Rohre wurde starker Gasdruck gefunden, im andern auffallend geringer Druck. Eine Portion defibrinirtes Blut mit Gyps ebensolange im zugeschmolzenen Rohre liegen gelassen; gab beim Oeffnen starken Gasdruck zu erkennen. Die entweichenden Gasmischungen schwärzten das Quecksilber stark, enthielt  $\text{SH}_2$ ,  $\text{CO}_2$  sehr reichlich,  $\text{N}_2$  und kein  $\text{H}_2$  Gas. Der Gyps war im einen Rohre vollständig, in den beiden andern fast vollständig in  $\text{Ca CO}_3$  umgewandelt.

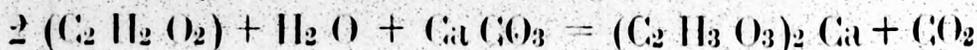
Die vom gefaulten Fibrin herrührenden Flüssigkeiten gaben beim Sieden Trübung, Abscheidung von  $\text{Ca CO}_3$ , mit den Wasserdämpfen destillirte Indol so reichlich über, dass das Destillat von 10 C. C. Flüssigkeit, mit Aether ausge-

schüttelt, beim Verdunst des Aethers eine wägbare Quantität von Krystallen gab. Die wässrige Lösung, von der das Indol abdestillirt war, hinterliess nur sehr wenig Rückstand, der wohl Leucin aber nach der Reaction gegen salpetersaures Quecksilber und salpetrige Säure kein Tyrosin enthielt. Diese Versuche erweisen, dass das Fibrin bei der Fäulniss unter diesen Umständen zwar keinen Wasserstoff frei werden lässt, aber kräftige Reduction geschieht. Es scheint als wirke das sauerstoffreiche Calciumsulfat hierbei selbst weiter zerlegend ein. Ich habe zur Entscheidung letzterer Frage neue Versuche begonnen.

## 2. Glyoxal.

So wie alle Aldehyde, die in dieser Richtung untersucht sind, zeigt auch das Glyoxal in sehr verdünnter wässriger Lösung die Fähigkeit, die Fäulniss zu verhindern. Faulendes Fibrin in sehr verdünnte Glyoxallösung gebracht contrahirt sich und färbt sich braun, Gase werden nicht entwickelt; das Wasser wirkt aber doch allmählig zerlegend auf Glyoxal ein.

9,910 Grm. Glyoxal waren in 500 C. C. Wasser gelöst mit faulendem Fibrin und kohlensaurem Kalk in einen Kolben eingeschmolzen, so dass wie in allen später zu beschreibenden Versuchen der Hals des Kolben zu einem engen Rohr ausgezogen, passend gekrümmt war und mit der Mündung unter Quecksilber stand, so dass die Gase, welche entweichen konnten, quantitativ aufgesammelt wurden. Der Sauerstoff des Luftrestes im Kolbenhalse verschwand, aber  $\text{CO}_2$  wurde nur ganz wenig entwickelt. Als nach  $11\frac{1}{2}$  Monaten der Kolben geöffnet war, wurden aus der bei niedriger Temperatur verdampften Flüssigkeit 1,5436 trockner glycolsaurer Kalk (mit 28,90 p. C.  $\text{CaO}$ , berechnet 29,47 p. C.  $\text{CaO}$ ) ziemlich rein, etwa halbsoviel noch unrein gewonnen. Durch absoluten Alkohol, Behandlung mit saurem schwefligsauren Natron und Fällung mit  $\text{Ba Cl}_2$  wurde 2,516 Grm.  $\text{C}_2 \text{H}_2 \text{O}_2$ ,  $\text{Ba} (\text{SO}_3 \text{H})_2$  erhalten. Ein Theil des Glyoxals war sonach entsprechend der Gleichung:



zerlegt, ein grösserer Theil in unbekannter Weise beim Stehn der wässrigen Lösung, vielleicht auch theilweise beim Eindampfen verändert.

### 3. Glyoxylsaurer Kalk.

Es wurden 2 Versuche mit diesem Salz ausgeführt, der eine mit 1,5 Grm. Salz in 500 C. C., der zweite mit 10 Grm. in 1 Liter Wasser, mit faulendem Fibrin und mit  $\text{Ca CO}_3$  versetzt. Die erste Flüssigkeit wurde 7 Monate, die zweite 10 Monate bei 20 bis 40° stehn gelassen. Bei Weitem der grösste Theil des glyoxylsaurer Kalks war unverändert geblieben, ein Theil war in glycolsaures und oxalsaures Salz umgewandelt. Im zweiten Versuche wurde 1,0925 Grm. glycolsaurer Kalk (mit 23,91 p. Ct. statt der berechneten 23,0 p. C.  $\text{Ca O}$  Gehalt) neben nur 0,366 Grm.  $\text{C}_2 \text{O}_4 \text{Ca}$  gefunden. Die Umwandlung der Glyoxylsäure in Glycolsäure und Oxalsäure entsprechend der Gleichung:



$(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_3)_2 \text{Ca} + 2 (\text{C}_2 \text{O}_4 \text{Ca}) + \text{CO}_2$  ist bekannt. Die gefundenen Mengen der Säuren entsprechen aber diesem Verhältniss derselben nicht, es fand sich zu viel Glycolsäure, die vielleicht theilweise durch eine Reduction entstanden war.

### 4. Glycolsaurer Kalk.

Mehrere Portionen von 12 bis 25 Grm. glycolsaurer Kalk (dargestellt aus Monochloressigsäure) je in 1 Liter Wasser gelöst wurden mit etwas Kloakenschlamm oder mit faulendem Fibrin und kohlensaurem Kalk bei völligem Luftabschluss durch Quecksilber viele Monate bei 20 bis 40° erhalten, ohne dass eine andere Erscheinung sich zeigte, als eine dem faulenden Fibrin entsprechende Entwicklung von  $\text{CO}_2$ , aber in einer Portion erhielt ich lebhaftere Gährung, die auch schliesslich die Substanz bis auf den letzten Rest zersetzte. In diesem Versuche waren 25 Grm. lufttrocknen glycolsaurer Kalksalzes in 1 Liter Wasser gelöst mit etwas Kloakenschlamm unter Luftabschluss vom Dezember 1875 bis zum März 1876 stehn geblieben; nur in den ersten 8 bis 44 Tagen hatte sich etwas Gasentwicklung gezeigt. Der Kolben wurde dann geöffnet, etwas faulendes Fibrin noch hinzuge-

bracht und wieder geschlossen. Die jetzt wieder beginnende Gasentwicklung war nicht so vorübergehend, sondern erfolgte langsam aber regelmässig 1½ Jahr lang, dann stand sie völlig still. Am 18. October 1877 wurde der Kolben geöffnet und in der Flüssigkeit nach Abscheidung des gelösten Calciumcarbonats nur 0,212 Grm. in Wasser lösliche Stoffe gefunden. Der Niederschlag enthielt ausser Bacterien und Detritus nur  $\text{CaCO}_3$ .

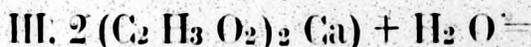
Der glycolsäure Kalk war also vollständig in  $\text{CaCO}_3$  und die entwichenen Gase umgewandelt worden. Die untersuchten Gasproben zeigten folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
	Juni.	Juni.	Juli.	Juli.	1.-2. Aug.	10. Aug.	25.-26. Sept. 76.
$\text{CO}_2$	57,81	57,42	59,70	58,39	57,53	60,91	37,11
$\text{CH}_4$	38,23	39,66	35,52	40,24	40,69	37,22	60,49
$\text{H}_2$		2,38	5,36	2,65	0,53	2,11	2,61
N. u. Fehler der Analyse.	3,96	+0,54	-0,58	-1,28	+1,25	-0,24	-0,21

Die Volumenverhältnisse, in welchen die Gase bei diesem Prozesse gefunden, geben den Schlüssel zum Verständniss. Es hätte nämlich das glycolsäure Salz zu essigsäurem Salz reducirt werden und dies letztere nach der schon bekannten Gleichung:

I.  $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + \text{H}_2 \text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 2 \text{CH}_4$  zerfallen können. Ohne Zweifel ist dies am Ende des Gährungsversuches der Fall gewesen, denn die Gasportion VII entspricht ungefähr den Verhältnissen 1 Vol.  $\text{CO}_2$  : 2 Vol.  $\text{CH}_4$ . Die Reduction hätte aber, wenn von vorn herein der Process als

II.  $(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_3)_2 \text{Ca} + 2 \text{H}_2 = (\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + 2 \text{H}_2 \text{O}$  verlaufen wäre, lediglich auf Kosten der Zersetzungsproducte des Fibrin geschehen können, diese hätten den erforderlichen Wasserstoff liefern müssen. Dies ist nachweisbar nicht der Fall gewesen, denn Fibrin liefert kein Wasserstoffgas und dies wurde, wenn auch in geringer Menge constant neben  $\text{CH}_4$  gefunden. Es bleibt vielmehr keine andere Erklärung übrig, als dass der Gährungsprocess zunächst genau nach dem Schema der Zerlegung der Milchsäure zu Buttersäure verläuft.



$(\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2)_2 \text{Ca} + \text{CaCO}_3 + 3 \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2$ , dass aber 2, der Wasserstoff im stat. nasc. gröstentheils andere Molecule von glycolsaurem Salz zu essigsurem Salz reducirt nach der Gleichung II und endlich 3, nach der Gleichung I das gebildete essigsure Salz zu  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  zerfällt.

Die summarische Gleichung des Zerfalls der Glycolsäure würde hiernach sein:



die entwickelte  $\text{CO}_2$  würde zum  $\text{CH}_4$  im Volumenverhältniss 2:1 stehn müssen; dies konnte aber nicht SO bleiben, wenn zugleich ein Theil der durch den entstehenden Wasserstoff gebildete Essigsäure gleichfalls zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  zerfiel. Ein Theil des entstehenden Wasserstoffs musste zur Zerlegung der Zersetzungsproducte des Fibrin gedient haben, da sich von diesen so äusserst wenig vorfand.

Leider sind mir die Bedingungen für diese Gährung der Glycolsäure durch meine weiteren Versuche nicht so bekannt geworden, dass ich sie nach Belieben sofort hervorrufen könnte.

#### Fleischmilchsaurer Kalk

verhält sich bei der Fäulniss mit Fibrin wie gährungsmilchsaurer Kalk. In einem von Dr. Spiro begonnenen und von mir beendeten Versuche wurden in den ersten entweichenden Gasen gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
$\text{CO}_2$	18,4	25,72	21,46	32,33
$\text{H}_2$	27,0	50,77	54,76	44,89
$\text{N}_2$ + Fehler	54,6	23,51	23,78	22,78
später	V			
$\text{CO}_2$	44,30			
$\text{H}_2$	56,70			
$\text{N}_2$ + Fehler	— 1,00			

Bei der Bildung reiner Buttersäuren müssten auf 3 Vol.  $\text{CO}_2$  4 Vol.  $\text{H}_2$  entwickelt werden. Diesem Verhältniss entspricht die letzte Portion der Gase einigermaßen. In den Portionen II und III findet sich fast das Verhältniss 1 Vol.

CO<sub>2</sub> zu 2 Vol. H<sub>2</sub>, wahrscheinlich war zu dieser Zeit hauptsächlich Essigsäure gebildet, die sich reichlich im Gährungsproducte vorfand. Der Rückstand der ausgegohrenen Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, das Destillat mit Baryt gesättigt.

Die bei 128° getrocknete Salzmasse nach 2maligem Umkrystallisiren enthielt 48,17 p. C. Ba, es waren also fast gleiche aequivalente Essigsäure und Buttersäure gebildet. Bei der Wiederholung des Versuchs würde das zuerst gebildete Product für sich zu untersuchen sein. Bekanntlich tritt auch bei der Fäulniss des gährungsmilchsauren Kalks Essigsäure meist reichlich auf.

Von den der Milchsäure homologen Säuren von höherem Moleculargewicht ist von Stolnikoff<sup>1)</sup> eine vorläufige Untersuchung der Leucinsäure ausgeführt. Auch sie wird durch Fäulniss zu Capronsäure, Buttersäure u. s. w. unter starker CO<sub>2</sub>-Entwicklung umgewandelt. Oxybuttersäure, Oxisobuttersäure und Oxyvaleriansäuren sind gegenwärtig in meinem Laboratorium in Untersuchung.

Hinsichtlich der Isobuttersäure habe ich mich überzeugt, dass beim Stehn von isobuttersaurem Kalk in wässriger Lösung (bei 2 p. C. Gehalt derselben) mit faulendem Fibrin über 1 Jahr lang normalbuttersaurer Kalk nicht gebildet wird. Nencki und Brieger<sup>2)</sup> haben auch schon nachgewiesen, dass Isobuttersäure als Bestandtheil der Fäcalstoffe und als Fäulnissproduct auftritt.

#### Glycerinsaurer Kalk.

Zu Versuchen über die Einwirkung der Fäulniss auf Glycerinsäure habe ich ein Präparat von glycerinsaurem Kalk benutzt, welches von Hr. Kahlbaum in Berlin bezogen war und nach dem Trocknen zum constanten Gewicht bei 135° 21,59 p. C. CaO (berechnet 22,4 p. C. CaO) gab. Die Fäulniss wirkt schnell auf dies Salz ein und bildet unter Entwicklung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> ziemlich reinen essigsauren

<sup>1)</sup> Diese Zeitschr. Bd. I. S. 345.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 10, S. 1027. 1877.

Kalk. Das Barytsalz der Säure gab in den einzelnen Fractionen der Krystallisation 52,29 bis über 53 p. Ct. Ba., ein Silbersalz gab 64,00 p. Ct. Ag. (berechnet 64, 67). Propionsäure wurde nicht gefunden und konnte nur in Spuren zugegen sein. Die Erniedrigung des Bariumgehaltes schien durch einen geringen Gehalt an Buttersäure bedingt zu sein, deren Entstehung aus dem faulenden Eiweissstoff oder Reduction eines Theils der Glycerinsäure zu Milchsäure(?) erklärlich ist. Die Bariumverbindungen krystallisirten alle vortreflich. Von den entwickelten Gasen wurde eine Portion bald nach Beginn der Gährung untersucht und

CO<sub>2</sub> 71,98

H<sub>2</sub> 16,51

N<sub>2</sub> 11,51 Vol. p. Ct. gefunden.

Nach der Gleichung:

$(C_3 H_5 O_4)_2 Ca = (C_2 H_3 O_2)_2 Ca + 2 CO_2 + 2 H_2$  müssten, wenn nicht Reductionen eingetreten wären, gleiche Volumina CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> entwickelt werden.

#### Weinsaurer Kalk und Citronensaurer Kalk.

Weinsaurer und citronensaurer Kalk werden nach Zusatz von faulendem Fibrin und viel Wasser bei Luftabschluss schnell zersetzt unter lebhafter Entwicklung von CO<sub>2</sub> frei von H<sub>2</sub>. Beide Kalksalze liefern Essigsäure und Buttersäure, das citronensäure nur diese beiden Säuren, das weinsäure Salz zugleich etwas Bernsteinsäure als ihr Reductionsproduct.

25 Grm. neutraler weinsaurer Kalk, C<sub>4</sub> H<sub>4</sub> O<sub>6</sub> Ca, 4 H<sub>2</sub> O, entsprechend 18,08 Grm. wasserfreier Verbindung gaben 6,403 Grm. essigbuttersauren Kalk neben 0,900 Grm. bernsteinsäurem Kalk. Der letztere entspricht 0,97 Grm. wasserfreiem weinsäuren Kalk. Es scheint hiernach am Wahrscheinlichsten, dass die Zerlegung entsprechend der Gleichung:

$7 (C_4 H_4 O_6 Ca) = 2 \left( \begin{array}{l} C_2 H_3 O_2 \\ C_4 H_7 O_2 \end{array} (Ca) \right) + 4 Ca CO_3 + 8 CO_2 + C_4 H_4 O_4 Ca + 2 H_2 O$  erfolgt.

Bei der Zerlegung von 6 Mol. weinsäuren Salzes würden 2 Mol. H<sub>2</sub> frei werden, welche 1 Mol. weinsäures zu

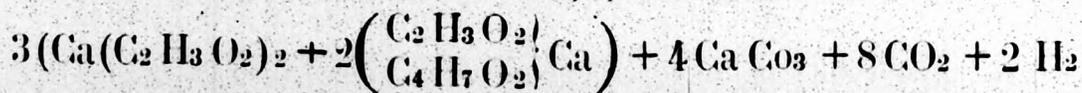
bernsteinsaurem Salz reduciren können. Die Quantität des gefundenem bernsteinsauren Salzes ist für diese Rechnung zu gering, es können aber auch Zersetzungsproducte des Fibrins reducirt oder gegen Ende des Processes geringe Wasserstoffquantitäten entwichen sein.

50 Grm. citronensaurer Kalk  $\text{Ca}_3 (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{O}_7)_2 + 4 \text{H}_2 \text{O}$  mit 1 Liter Wasser und faulendem Fibrin bei 20 bis 30° stehn gelassen, gaben nach beendeter Gährung

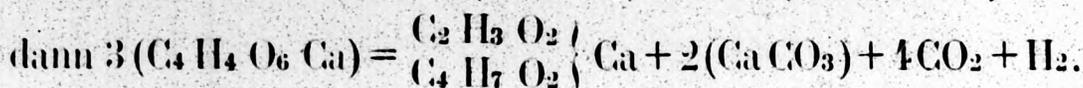
Essigsäure 13,108 Grm.

Buttersäure 2,774 „

berechnet aus dem Baryumgehalte von 3 fractionirten Krystallisationen der Barytsalze des Destillates. Im Ganzen wurden 32,755 Grm. essigsaurer und buttersaurer Baryt erhalten. Nimmt man an, dass die Zerlegung des citronensauren Salzes nach der Gleichung:



vor sich geht, so werden aus 50 Gramm krystallisirtem citronensauren Kalk nach der Berechnung 36 Gramm essigsaurer und buttersaurer Baryt mit 19,18 Gramm Essig- und Buttersäure erhalten werden. Es sind nur ungefähr 16 Grm. von diesem Säuregemisch erhalten; ein kleiner Theil kann bei den nothwendigen Destillationen und Abdampfungen verloren gegangen sein. Die angeführte Gleichung würde insofern von besonderm Interesse sein, wenn sie dem Vorgange wirklich entspricht, als dann bei der Fäulniss die Citronensäure unter Aufnahme von Wasser in essigsaures und weinsaures Salz zerfallen und dies letztere dann in der früher angegebenen Weise zerlegt werden könnte.



Nach dieser Gleichung hätte auf 4 Vol.  $\text{CO}_2$  auch 1 Vol.  $\text{H}_2$  entwickelt werden müssen. Es wurde keine Wasserstoffentwicklung constatirt und keine anderen Zersetzungsproducte als die genannten beobachtet, speciell weder Alkohole

noch Bernsteinsäure. Weitere Untersuchungen müssen hierüber Aufklärung bringen.

### Asparagin.

10 Grm. Asparagin in 250 Cc. Wasser gelöst wurden mit faulem Fibrin versetzt unter Luftabschluss 2 Monate bei warmer Sommertemperatur stehn gelassen. In den letzten 2 Wochen war keine Gasentwicklung mehr gefunden und bei der folgenden kühleren Witterung stieg das die Röhre absperrende Quecksilber reichlich in den Kolben zurück. Das entwickelte Gas bestand aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ , enthielt keiner  $\text{H}_2$ .

Die dann entleerte Flüssigkeit zeigte schwach saure Reaction, gab beim Kochen ein Eiweisscoagulum, viel  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  entwichen. Nach der Abscheidung des Eiweiss wurde die Flüssigkeit mit frisch gefälltem kohlensauren Kalk gekocht und der Rückstand mehrmals mit Wasser ausgekocht. Beim Abdampfen der vereinigten Wasserauszüge schieden sich weisse Krystallkrusten aus, die auch bei  $170^\circ$  vollkommen weiss blieben. Das Salz verlor beim Trocknen bei  $170^\circ$  10,68 p. C. Krystallwasser und gab von der getrockneten Substanz 35,77 p. C. Ca O beim heftigen Glühn. Bernsteinsaurer Kalk als  $\text{C}_4 \text{H}_4 \text{O}_4 \text{Ca}$ ,  $\text{H}_2 \text{O}$  gibt nach der Berechnung 10,34 p. C. Krystallwasser und das trockne Salz 35,9 p. C. Ca O. Es wurden 3,520 Grm. bernsteinsaurer Kalk gesammelt. Aus der Mutterlauge krystallisirte nicht wenig noch unzersetztes Asparagin aus.

Es ergibt sich aus diesen Daten, dass bei der Einwirkung der Fäulniss auf Asparagin dasselbe unter Wasseraufnahme in Asparaginsäure übergeht und diese zu Bernsteinsäure und Ammoniak reducirt wird.

Obwohl Fibrin für sich allein bei der Fäulniss Wasserstoff nicht entwickelt, müssen bei seiner Zerlegung doch Stoffe entstehen, durch welche die Reduction der Asparaginsäure geschehen kann, und zwar sind die geringen Mengen von  $\text{SH}_2$  zur Erklärung obiger Reduction nicht ausreichend. Auch bei der Fäulniss der Aepfelsäure wird Bernsteinsäure gebildet, aber die Verhältnisse sind hier nicht so einfach, da

ein anderer Theil der Aepfelsäure in  $\text{CO}_2$  und Buttersäure zerfällt.

Die Ursache der Sistirung der Zersetzung des Asparagins vor völliger Hydratation des Amids wird in der störenden Einwirkung des in der Flüssigkeit reichlich gelösten bernsteinsäuren Ammoniaks zu suchen sein.

## II. Weitere Vergleichung der Einwirkung der Aetzalkalien mit derjenigen der Fäulniss.

In meiner Arbeit über die Gährungsprocesse <sup>1)</sup> und ebenso im 1. Theile meines Lehrbuchs <sup>2)</sup> habe ich auf die Aehnlichkeit hingewiesen, welche die Fäulnissprocesse mit den Spaltungen durch Alkalien haben und ich konnte mich auch bei dieser Vergleichung besonders auf die Zerlegung der Eiweissstoffe und die Bildung der Milchsäure aus Zucker stützen, Diese Vergleichung lässt sich nun noch viel weiter durchführen, da es recht leicht gelingt, auch die Zerlegung der Milchsäure durch Aetzalkali in diejenigen Producte auszuführen, wie es durch Fäulnissferment geschieht.

Die käuflichen milchsauren Salze, besonders das Kalksalz enthalten nicht selten Spuren von buttersaurem Salz. Um nun einer Täuschung von dieser Seite her zu entgehn, benutzte ich zu meinen Versuchen theils Milchsäure, welche durch Einwirkung von Natronlauge aus invertirten Rohrzucker dargestellt war, theils bediente ich mich ohne Weiteres des Invertzuckers, behandelte ihn auf dem Wasserbade mit grossem Ueberschuss von starker Natronlauge, erhitze dann, als ich annehmen durfte, dass Milchsäure gebildet sei, stärker, destillirte das Wasser ab und hörte mit dem Erhitzen erst auf, als ein grosser Theil fest geworden, und Wasserstoff reichlich entwickelt war. Besser ist es immerhin, bereits dargestellten milchsauren Kalk bei  $120^\circ$  zu trocknen, mit dem 3fachen Gewicht pulverisirten Natronkalk zu mengen und in Verbrennungsröhren so einzufüllen, dass über der pulverigen Mischung noch ein weiterer Canal bei horizontaler Lage des Rohrs bleibt. Die Röhre wird mit einem durch-

<sup>1)</sup> Arch. f. d. ges. Physiol., Bd. 12, S. 8 u. 9.

<sup>2)</sup> Physiolog. Chemie I, S. 121.

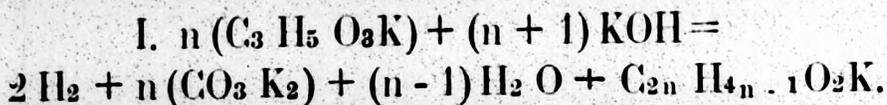
bohrten Korke verschlossen und in der Bohrung ein nach abwärts gebogenes engeres Rohr befestigt, dessen anderes offenes Ende unter Quecksilber mündet. Erhitzt man dann vorsichtig mit 2 Bunsen'schen einfachen Brennern das ungefähr 0,5 bis 0,8 Meter lange mit obiger Mischung gefüllte Rohr, so sieht man bald die erhitzten Massen anschwellen und Wasser nach vorn destilliren. Es ist dann nöthig vorn durch den einen Brenner das Rohr hinreichend warm zu halten, um das Wasser auszutreiben. Es entweicht beim Aufschwellen der Masse reichlich Wasserstoffgas und bei vorsichtiger Erhitzung nur Spuren von Keton, die sich nicht ganz vermeiden lassen, Propanbildung tritt nicht ein. Die Temperatur, die zu dieser Zerlegung erforderlich ist, habe ich noch nicht festgestellt, sie ist jedenfalls noch weit unter der Glühhitze. Man öffnet nach dem Nachlassen der Gasentwicklung das Rohr, stösst die gesinterte Masse heraus, extrahirt sie einige Male mit warmem Wasser, filtrirt, dampft dann auf kleineres Volumen ein und destillirt nach starker Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure.

Das aus dem Destillate durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt dargestellte Barytsalzgemenge gab bei hinreichender Concentration der Lösung einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen wieder löste. Die kalt vom Niederschlage abgossene Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt, destillirt, das Destillat mit Chlorcalcium versetzt und die ausgeschiedene ölige Säure, die intensiven Buttersäuregeruch zeigte, abgetrennt, mit Aether aufgenommen und durch Schütteln mit Barytwasser, Einleiten von  $\text{CO}_2$  u. s. w. wieder in das Barytsalz verwandelt. Dasselbe gab 42,73 p. C. Ba von der trocknen Substanz. Buttersaurer Baryt enthält nach der Berechnung 44,05 p. C. Ba, die untersuchte Barytverbindung enthielt hiernach noch eine oder mehrere Säuren von höherem Moleculargewichte und dies liess sich auch durch Ausscheidung eines Niederschlags wahrscheinlich von Capronsaurem Baryt beim Erkalten der sehr concentrirten Lösung deutlich erkennen. Beim Lösen in Wasser zeigten sich die bekannten rotirenden Bewegungen.

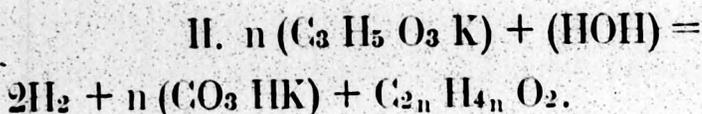
Aus der Chlorcalciumlösung wurde reichlich Essigsäure durch Destillation erhalten und als Silbersalz bestimmt. Spuren von Ameisensäure wurden gleichfalls nachgewiesen. Aus dem Rückstand der ersten Destillation wurden ölige Tropfen abgeschieden, die beim Erkalten erstarrten, sich in Alkohol lösten mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  eingedampft, in Alkohol lösliche Natriumverbindung und bei dem Zusatz von Chlorbarium flockige in sehr verdünntem Alkohol nicht lösliche Bariumverbindung gaben. Die erhaltene Quantität war aber zur genauen Untersuchung der fetten Säuren, die in diesem Niederschlag enthalten waren, zu gering.

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, die mehrmals wiederholt, aber noch nicht mit grossen Quantitäten ausgeführt sind, dass durch Einwirkung von Aetzalkali auf milchsaures Salz eine Reihe von fetten Säuren gebildet wird, von denen Essigsäure und Buttersäure in grösseren Quantitäten auftreten, als die übrigen wenigstens unter den Verhältnissen, unter denen die Versuche ausgeführt sind.

Den Process der Einwirkung des Alkali und der Bildung der fetten Säuren neben der Wasserstoffentwicklung kann man sich nach folgender allgemeinen Formel vorstellen:



Diese Formel würde in gleicher Weise anwendbar sein für die Buttersäuregährung, wenn man an die Stelle von KOH Wasser setzt.



Die Synthese muss hier durch Austritt von Wasser geschehn, wenn mehr oder weniger als 2 Milchsäurereste nach Abspaltung der  $\text{CO}_2$  zusammentreten, desshalb wird die einwirkende Wasserquantität scheinbar constant, sie entspricht in der ersten Gleichung dem Unterschied von  $(n+1)$  KOH der einen und  $(n-1)$   $\text{H}_2\text{O}$  der andern Seite.

Die einzelnen Gruppen:  $\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ , welche vom Carboxyl

der Milchsäure abgespalten werden, vereinigen sich unter Austritt von Wasser und Aufnahme eines Atoms H an der Stelle des Carboxyls, das in  $\text{CO}_2 \text{H}_2$  übergeht, und es ist verständlich, dass hierbei nur normale fette Säuren gebildet werden.

Es könnten aber nur diejenigen fetten Säuren entstehen, deren Kohlenstoffatomzahl durch 2 theilbar ist.

Die Alkoholgährung ist der Buttersäuregährung auf das Nächste verwandt, bei beiden bilden sich homologe Reihen von Zersetzungsproducten und für die Alkohole liesse sich dieselbe Gleichung aufstellen, wenn man die  $2\text{H}_2$  auf der rechten Seite der obigen Gleichung entfernt. Es ist jedoch sehr unwahrscheinlich, dass bei der Spaltung des Zuckers unter Alkoholbildung Milchsäure als Durchgangsproduct gebildet wird, und das Auftreten des Propyl- und Amylalkohol würde auf diese Weise nicht zu erklären sein.

Es mögen hier zunächst diese Andeutungen genügen, welche ein weites Feld für Untersuchungen eröffnen, die für dies Verständniss der Bildung der Fette im Organismus recht fruchtbar werden können. Ich will nur noch darauf hinweisen, dass die oben beschriebene Gährung der Glycolsäure ebenso wie die der Milchsäure aufgefasst werden kann und ich habe mich überzeugt, dass Glycolsäure mit Natronkalk Essigsäure liefert, die sich in diesem Prozesse zur Glycolsäure verhält, wie die Buttersäure zur Milchsäure.

Die Amidosäuren sind bekanntlich viel beständiger als die Oxysäuren. Glycocoll und Leucin widerstehn der Fäulniss bei Luftabschluss hartnäckig, durch KOH werden sie zersetzt und, soweit bekannt, in derselben Weise wie die Oxysäuren unter Abspaltung von Ammoniak, Aufnahme von Wasser und Ausscheidung der obigen  $2\text{H}_2$ .

Die Oxybuttersäure, Oxyvaleriansäure und Leucinsäure werden auch in dieser Richtung in meinem Laboratorium untersucht.

### III. Ueber den bei der Fäulniss entstehenden activen Wasserstoff.

Wenn aus Carboxylverbindungen unter Aufnahme von

Wasser Kohlensäure abgespalten wird, so muss entweder neben  $\text{CO}_2\text{H}_2$  auch freier Wasserstoff auftreten oder derselbe von den bleibenden Resten der Säuren gebunden werden.

Die Zahl der einigermaßen bekannten Fäulnisprocesse ist noch zu gering, um einigermaßen übersehen zu lassen, wie weit es wirklich zur Bildung von freiem Wasserstoff kommt. In den Fällen, wo sie eintritt, scheinen Reductionen nur schwer oder gar nicht zu erfolgen. Wasserstoffentwicklung findet statt bei der Fäulnis von Ameisensäure, Milchsäure, Glycerinsäure. Sie findet in sehr geringem Maasse oder gar nicht statt bei der Zersetzung von Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Asparagin, Fibrin. Die neben der  $\text{CO}_2\text{H}_2$  bei der Fäulnis entstehenden Stoffe sind, soweit man sie kennt, einer weitem Reduction durch Wasserstoff im Entstehungszustande nicht fähig; das Fibrin ist natürlich schon desswegen hier auszuschliessen, weil seine Zersetzungsproducte nicht alle genügend bekannt sind. Die Stoffe, welche bei ihrer Fäulnis keine Wasserstoffentwicklung geben, werden meist nachweisbar theilweise selbst reducirt, so liefert die Aepfel- und Weinsäure ebenso wie das Asparagin Bernsteinsäure, deren Bildung nicht wohl anders als durch eine Reduction erklärt werden kann.

Es sind ausserdem viele Reductionerscheinungen bekannt, welche durch die Fäulnis bei Luftabschluss bewirkt werden; ich weise in dieser Beziehung nur auf die Reduction des Calciumsulfats, die oben besprochen ist, und auf die technisch benutzte Reduction des Indigo hin.

Alle diese Thatsachen beweisen, dass der Wasserstoff im Entstehungszustande auch bei der Fäulnis activ ist, soweit man nicht annehmen will, dass ausser dem Wasserstoff bei der Spaltung noch besonders active Atomcomplexe gebildet würden und hierzu liegt vorläufig kein zwingender Grund vor. Es zeigt sich vielmehr, wie ich früher schon hervorgehoben habe, dass der Zerspaltungsprocess stets erklärlich ist aus dem Uebertritt von Sauerstoffäquivalenten vom Wasserstoff an den Kohlenstoff.

Die Wirkung der Stoffe im Atomzustande gegenüber

derjenigen der Molecule ist im Ganzen nur wenig Gegenstand der Untersuchung und selbst der Speculation gewesen, aber nicht wenige Prozesse fordern diese Unterscheidung für ihre Erklärung.

Von activem Wasserstoff in dem Sinne, wie man Ozon activen Sauerstoff genannt hat, ist schon mehrfach gesprochen. Die erste Veranlassung für diese Unterscheidung gaben Versuche von Osann<sup>1)</sup>, in welchen nachgewiesen wurde, dass Platin oder Kohle, an denen durch Electrolyse verdünnter Schwefelsäure sich Wasserstoff angehäuft hat, Reduction von Silbers aus Silbersalpeterlösung und Abscheidung eines blauen Niederschlags aus einer Mischung von Ferridecyankalium und Eisenchlorid bewirken. Diese Angaben von Osann wurden von Magnus<sup>2)</sup> bezüglich der Kohle corrigirt, hinsichtlich des Platins aber nicht mit Recht bestritten. Desshalb hielt auch Osann<sup>3)</sup> seine Angaben aufrecht, sie wurden bestätigt und erweitert noch durch weitere Arbeiten von ihm und Andern. Beketoff<sup>4)</sup> wies ferner nach, dass Kupfer aus Kupfervitriollösung, sowie Silber aus Silbersalpeterlösung, reducirt werden, wenn auf diese Flüssigkeiten Wasserstoff geleitet und ein Platinblech in die Lösung gestellt wird, so dass es theilweise in das Wasserstoffgas hinauf ragt. Graham<sup>5)</sup> machte dann die schöne Entdeckung, dass das Platin und Palladium, auch einige andere Metalle in geringerem Grade als die genannten, die Fähigkeit besitzen, Wasserstoff bei der Electrolyse oder bei mässigem Erhitzen in dem Gase aufzunehmen und festzuhalten. Da Graham nicht allein die reducirenden Wirkungen des mit Wasserstoff beladenen Platin oder Palladium bestätigte, welche Osann beschrieben hatte, sondern auch noch manche weitere fand, bezeichnete er den

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 58, S. 385, 1853., Bd. 61, S. 500, 1854. Pogg. Ann., Bd. 95, S. 311 u. 315.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann., Bd. 104, S. 555, 1858.

<sup>3)</sup> Ebendas. Bd. 106, S. 326., Bd. 122, S. 635, 1858—1864.

<sup>4)</sup> Chem. Jahresber. 1865.

<sup>5)</sup> Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 5, S. 1, 1866 u. Suppl. Bd. 6, S. 284, 1868.

Wasserstoff in diesen Metallen als activen Wasserstoff. Er sah, dass durch mit Wasserstoff beladenes Palladium Jod in Wasser zu  $\text{HI}$ , Eisenoxydsalz zu Oxydulsalz, Ferridecyan-  
kalium zu Ferrocyan-  
kalium reducirt werde und sprach sich schliesslich über die Eigenschaften des Wasserstoffs folgendermassen aus: <sup>1)</sup>

«Das uns bekannte Entzündungsvermögen, welches  
«Platinschwamm (oder reines Platinblech) für einen Strom  
«von Wasserstoffgas in der atm. Luft hat, scheint lediglich  
«auf der Einwirkung des Metalls auf den in ihm eingeschlos-  
«senen Wasserstoff zu beruhn. Der Wasserstoff scheint po-  
«larisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich  
«vergrössert zu sein. Ich erlaube mir folgende Vorstellung  
«bezüglich dieses Phänomens hier darzulegen mit einer Ent-  
«schuldigung dafür, dass diese Erklärung einen rein specula-  
«tiven Character hat. Wird angenommen, dass das Molecul  
«des gasförmigen Wasserstoffs eine Verbindung von 2 Atomen  
«dieses Elements, ein Wasserstoffhydrür ist, so wäre zu fol-  
«gern, dass die Anziehung des Platins zu dem negativen  
«Atom des Wasserstoffmoleculs das letztere mit dem Metalle  
«sich vereinigen lässt. Das nur unvollkommen befriedigte  
«Bestreben geht auf die Bildung eines Platinhydrürs. Das  
«Wasserstoffmolecul ist demgemäss polarisirt oder orien-  
«tirt, mit seiner positiven Seite einwärtsgekehrt und im Besitz  
«einer Verwandtschaft zu Sauerstoff, welche beträchtlich ge-  
«steigert ist: Allerdings werden die beiden Atome eines  
«Wasserstoffmoleculs als unzertrennbar betrachtet, aber dies  
«ist doch wohl nicht unverträglich mit der Annahme, dass  
«solche Wasserstoffatome, welche durch Verbindung mit  
«Sauerstoff entzogen werden, durch andere Wasserstoffatome  
«aus den benachbarten Moleculen ersetzt werden. Es ist nur  
«die Voraussetzung nöthig, dass zwei neben einander befind-  
«liche Wasserstoffmolecule zusammen auf ein einzelnes äus-  
«seres Sauerstoffmolecul einwirken. Sie würden Wasser  
«bilden und noch zwei Wasserstoffatome oder ein Wasser-  
«stoffmolecul an das Platin angelagert zurücklassen.» --

<sup>1)</sup> Ebendas. Suppl. Bd. 6. S. 288.

Ich habe die ganze Anschauung von Graham mit seinen Worten angeführt, weil sie meines Wissens die einzige ist, die sich überhaupt in der Litteratur findet. Dieselbe reicht zur Erklärung der von Graham beobachteten Thatsachen aus, ist aber nicht genügend zum Verständniß anderer Reactionen, von denen später die Rede sein wird.

Die Versuche von Osann und von Graham habe ich mit Palladiumblech wiederholt, welches entweder durch Erhitzen und nachheriges Erkaltenlassen im Ströme von reinem Wasserstoffgas (mehrmals mit übermangansaurem Kali, dann mit Kalilauge gewaschen und mit Aetzkali in Stücken getrocknet) oder durch Electrolyse in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoffgas beladen war, und dann noch folgende weitere Versuche hinzugefügt:

Aus Kupfervitriollösung wird bald metallisches Kupfer abgeschieden, Indigolösung wird entfärbt, beim Schütteln mit Luft sofort wieder blau, in verdünnter Lösung von übermangansaurem Kali wird das Blech alsdald braun unter allmäliger Entfärbung der Lösung, das von Manganhyperoxyd oder Oxyd braune Blech gibt mit sehr verdünnter  $\text{ClH}$  sofort farblose Lösung von Chlorür. Chinonlösung wird braun und bald scheidet sich Chinhydrin in Krystallen aus. Oxyhämoglobinlösung gibt in kurzer Zeit Methämoglobin.

Diese reducirenden Eigenschaften zeigt das Palladiumblech nur, wenn es mit Wasserstoff beladen ist und kann dieselben nicht an das Wasserstoffgas übertragen, welches sich nach starker Ladung allmälilig daraus entwickelt. Die chemische Verbindung des Palladium mit Wasserstoff ist eine sehr unbeständige und im Momente des Austrittes aus dieser Verbindung befinden sich die Atome nicht in der Ruhe oder beeinflussten Bewegung wie im bereits gebildeten Molecul  $\text{H}_2$ . Die energische Wirkung des Wasserstoffs tritt man stets an den Orten auf, wo Wasserstoffatome eine Verbindung verlassen; dies ist auch hier der Fall. Wodurch die Metallverbindung veranlasst wird, sich zu zerlegen, ist noch nicht genügend festgestellt. Ist ein Palladiumblech mit Wasserstoff frisch und stark beladen, so ist seine reducirende Wirkung

auch eine schnelle und bedeutende, beim Einsetzen in Wasser entwickeln sich am Blech dann häufig Wasserstoffblasen, dies dient zum Beweise, dass die Verbindung sich theilweise zerlegt. Ist dann das Blech mehrere Tage zu Reductionsversuchen benutzt, so zeigt seine Activität starke Abnahme und hört endlich fast ganz auf. Spült man dann das Blech mit Wasser ab und hält es in die Spitze einer Brennerflamme, so entweicht doch noch Wasserstoffgas und verbrennt mit sichtbarer Flamme, so dass kein Zweifel bestehen kann, dass nach der starken Abnahme der reducirenden Wirkung auf die oben genannten Substanzen das Blech noch immer Wasserstoff enthält. Dies spricht gewiss nicht dafür, dass etwa die Verbindung des Palladiumwasserstoff das reducirende Agens ist, wenn auch die Erklärung bei dieser Annahme kaum eine wesentlich andere sein könnte.

Die reducirende Wirkung des aus der Palladiumverbindungen austretenden Wasserstoff entspricht vollkommen derjenigen, welche man bei der Zerlegung von verdünnten Säuren durch Zink, Zinn u. dergl. beobachtet, soweit die bisherigen Versuche einen Vergleich gestatten.

Ueber die Einwirkung des Palladiumwasserstoff auf Nitroverbindungen aromatischer Stoffe, auf Nitrile und Cyanverbindungen und einige organische Farbstoffe hoffe ich bald berichten zu können.

Bei weitem die interessanteste Reduction, die der active Wasserstoff auszuführen vermag, ist die des freien indifferenten Sauerstoff unter Bildung von Wasser, sei es nun, dass hierbei  $\text{—OH}$  oder eine Verbindung  $\text{HO—O—}$  oder  $\text{H}_2\text{O} + \text{—O—}$  zunächst entsteht. Sie ist die Ursache kräftiger Oxydationen, welche der indifferente Sauerstoff nicht auszuführen vermag.

#### IV. Ueber die Entstehung des activen Sauerstoff.

Bringt man ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech in ein Cylinderglas und schüttet einige Tropfen neutraler Jodkalium-Amylumlösung darauf, so dass das Blech von der Flüssigkeit benetzt, aber zugleich reichlicher Zutritt

der Luft gestattet ist, so färbt sich die Flüssigkeit in wenigen Minuten tiefblau.

Reinigt man dann das Blech durch Wasser und glüht es, so dass der enthaltene Wasserstoff verbrennt und wiederholt dann den Versuch mit der Jodkaliumstärkelösung, so tritt die Blaufärbung nicht ein.

Giesst man einige Tropfen sehr verdünnter Indigolösung auf ein mit Wasserstoff beladenes Palladiumblech bei reichlichem Luftzutritt, so wird dieselbe durch Oxydation bald gelb gefärbt. Giesst man verdünnte Indigolösung in ein Cylinderglas und stellt ein wasserstoffreiches Palladiumblech so hinein, dass es oben der aus Lösung in die Luft hinausragt, und lässt dann ruhig stehn, so ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit unten durch Reduction farblos geworden, in der Mitte blau geblieben und oben durch Oxydation gelb gefärbt.

Ein Paar Tropfen Ammoniak auf ein solches Blech bei reichlichem Luftzutritt und häufigem Umschütteln aufgebracht, liefern salpetrigsaures Ammoniak; nach dem Abgiessen vom Blech mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, geben sie sofort Blaufärbung mit Jodkalium-Amylumlösung.

Taucht man das mit Wasserstoff beladene Blech in etwas Benzol und Wasser, so dass das Blech grösstentheils von der Luft zugleich umspült wird, so bildet sich allmählig aus dem Benzol etwas Phenol. Die Flüssigkeit mit Aetzkali geschüttelt und auf dem Wasserbade durch Eindampfen von Benzol völlig befreit, gibt nach Uebersättigung mit verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von Bromwasser milchige Trübung, die sich bald in feine seidenglänzende Nadeln von Tribromphenol verwandelt. Zugleich mit dem Phenol entsteht ein Körper, welcher die Kalilauge braun färbt, vielleicht Chinon(?).

Toluol in gleicher Weis behandelt, gibt keine entsprechende Tribromverbindung, sondern beim Uebersättigen der kalischen stark eingedampften Lösung mit Schwefelsäure, Anschütteln mit Aether, und Verdunsten desselben hinterbleibt eine weisse, beim Erhitzen sich verflüchtigende Substanz, von der ich jedoch noch nicht angeben kann, ob sie Benzoësäure ist; es wurde zu wenig davon erhalten.

Alle die beschriebenen Beispiele beweisen, dass es sich hier um sehr kräftige Oxydation handelt und es kann nicht bezweifelt werden, dass diese Oxydation ins Werk gesetzt wird durch Wasserstoff. Es bleibt keine Möglichkeit einer anderen Erklärung, als dass der active Wasserstoff den Sauerstoff activ macht und da er selbst sich mit Sauerstoff verbindet, kann der Vorgang nicht wohl anders aufgefasst werden, als dass der active Wasserstoff, in dem er sich aus dem Molecul  $O_2$  ein Atom O aneignet, das andere in Freiheit setzt, (also in den status nascendi versetzt), und hierdurch activ macht.

So wie das freiwerdende Wasserstoffatom wird auch das O-atom nicht frei bleiben können, sondern, wenn es keine andern oxydablen Stoffe vorfindet entweder  $H_2 O_2$  oder  $O_3$  mit Wasser oder indifferenten Sauerstoff bilden.

Es muss aber ferner geschlossen werden, dass wenn dem Wasserstoff beim Austritt aus einer Verbindung diese Fähigkeit der Reduction des  $O_2$  und Activirung des O zukommt, dies überhaupt eine Eigenschaft des activen Wasserstoffs sein wird.

Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Verbrennung von Wasserstoff mit Luft hat Bunsen<sup>1)</sup> zur Angabe besonderer Vorsichtsmassregeln der Gasanalyse veranlasst. Neuerdings haben P. Zöller und Grete<sup>2)</sup> die Bildung geringer aber deutlich nachweisbarer Quantitäten von  $NO_2$   $NH_4$  beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas in reiner atm. Luft erkannt.

Die Wirkung des Wasserstoffs auf den indifferenten Sauerstoff stimmt hierbei überein mit der Einwirkung vieler anderer Stoffe, welche eine sehr grosse Affinität zum Sauerstoff besitzen, also stark reducirende Stoffe sind z. B. Phosphor, Magnesium.

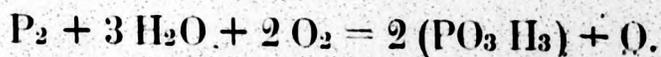
Erst vor Kurzem ist von H. Kämmerer<sup>3)</sup> gefunden, dass bei der Verbrennung von Magnesium in Luft salpetrige

<sup>1)</sup> Bunsen, Gasometr. Meth. 1857, S. 65.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 10, S. 2144.

<sup>3)</sup> Ebendas. Bd. 10, S. 1684, 1877.

Säure entsteht. Bei der langsamen Verbrennung von Phosphor wird auf jedes Mol.  $P_2$  mindestens 1 Atom Sauerstoff activ.



Das von Schönbein entdeckte Auftreten von  $H_2 O_2$  beim Schütteln von Zink- oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann gleichfalls kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs.

Keiner dieser Processe zeigt aber die Klarheit und Einfachheit wie die Zersetzung des Palladiumwasserstoff, die durch dieselbe bewirkten Reductionen und Oxydationen. Dass das Palladium selbst bei nicht sehr hoher Temperatur auf den Sauerstoff keine Einwirkung äussert, ist von Graham bereits entschieden experimentell festgestellt.

Graham hat auch bereits eine Erklärung der Vereinigung von  $H_2$  und  $O_2$  und der Aldehydbildung aus Alkohol durch Palladium oder Platin gegeben. Wie sich aus den von mir ausgeführten Versuchen ergibt, wird bei der Vereinigung von  $H_2$  aus dem Alkohol mit  $O$  stets ein Atom-Sauerstoff activ werden und der Process der Oxydation schneller verlaufen müssen, als es nach Graham's Erklärung scheinen musste.

#### V. Ueber die Reductionen und Oxydationen im Zusammenhange mit den Processen der Fäulniss.

Es kann nicht ungerechtfertigt scheinen, die Vorgänge, welche der Palladiumwasserstoff hervorruft mit denen der Fäulnissprocesse in der Weise in Vergleich zu stellen, dass dass auch hier dem Wasserstoff, der nachweisbar aus Verbindungen austritt, bei diesem Uebergange in andere Verbindungen dieselben Fähigkeiten zuzuschreiben werden, welche er so entschieden am Palladium zu erkennen gibt. Die bekannten Thatsachen stehn hiermit in voller Uebereinstimmung. So lange die faulende Flüssigkeit absorbirten Sauerstoff enthält, wird durch die Fäulniss weder freier Wasserstoff entwickelt, noch ist eine Reduction anderer Stoffe erkennbar als die des freien Sauerstoffs.

Fügt man zu einer faulenden Flüssigkeit etwas Oxyhämoglobinlösung, so bildet sich bald Methämoglobin. Derselbe Körper entsteht bei der Einwirkung eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechs auf eine reine Oxyhämoglobinlösung. Der Vorgang ist hierbei folgender. Der active Wasserstoff entzieht dem Molecul  $O_2$ , welches mit dem Hämoglobin verbunden ist, eine Atom O zur Wasserbildung, das andere Atom O wird activ und tritt sofort in feste Verbindung mit der Hämochromogenatomgruppe des Hämoglobin und hierdurch entsteht Methämoglobin. Dieselbe Umwandlung geschieht, wie ich bereits vor 15 Jahren gefunden habe, durch Ozon.

Die Bildung salpetrigsauren und salpetersauren Salzes durch die Fäulniss bei reichlichem Luftzutritt aus Ammoniak ist eine bekannte Erscheinung; sie ist die Hauptquelle für die gesammte Salpeterbildung an der Erdoberfläche; wahrscheinlich wird auch das Manganhyperoxyd, welches sich in Klüften und Höhlungen älterer und neuerer Formationen absetzt, durch den mittelst Fäulniss activirten Sauerstoff gebildet.

Die Unterscheidung vor Fäulniss und Verwesung kann festgehalten werden, wenn man dabei nicht aus dem Auge verliert, dass die Verwesung die vereinte Thätigkeit des Fäulnissferments und des durch die Fäulniss activ gewordenen Sauerstoffs ist.

Ich habe früher schon darauf aufmerksam gemacht, dass die Oxydation in den an der Luft stehenden faulenden Flüssigkeiten im Wesentlichen nur an der Oberfläche verlaufen kann. Der Sauerstoff dringt nicht geschwind genug in die tieferen Schichten ein, und so zeigt sich eine Verschiedenheit der Processe in den über einander stehenden Schichten einer und derselben faulenden Flüssigkeit, wie bei der Einstellung eines mit Wasserstoff beladenen Palladiumblechs in eine Indigolösung; in der Nähe der Oberfläche wird sie oxydirt, in den untersten Schichten reducirt. So kann nun eine faulende Flüssigkeit Reductions- und Oxydationsproducte gleichzeitig über einander bilden.

Bei der faulenden Flüssigkeit kommt aber noch eine weitere Complication hinzu, wenn der Sauerstoff auf sie einwirkt — eine ausserordentlich reichliche Entwicklung niederer Organismen in der Nähe der Oberfläche, und da die Zusammensetzung der faulenden Flüssigkeit in fortdauernder Veränderung begriffen ist, können die im Anfang für die eine Art von Organismen besonders günstigen Verhältnisse im weiteren Verlaufe für eine andere Species sich günstiger gestalten und da die Fermente von den Organismen hervorgebracht werden, so kann im weitem Verlaufe eine Aenderung in der Energie und der Qualität der Einwirkung geschehen. Ausserdem mengen sich die Oxydationsproducte den Spaltungsproducten bei und in diesem Gewirr sich zurecht zu finden, ist vorläufig noch nicht möglich, um so weniger als die Oxydationsproducte weiterhin fermentativer Umwandlung unterliegen können.

Will man ein solches Durcheinander von heterogenen Processen als Gährung bezeichnen, wie es jetzt leider noch üblich ist, so ist mir nicht ersichtlich, was hier ein Name sagen soll; ausserdem würde es jedenfalls nicht Aufgabe des Chemikers sein, sich mit Gährungen zu beschäftigen, als höchstens um den einen oder andern Körper empirisch zu gewinnen. Auf eine Einsicht in die Prozesse muss man verzichten, wenn man die Complication nicht mindestens soweit vermindert, dass man den Eingriff des activen Sauerstoffs hindert. Da der letztere, wie es scheint mit einziger Ausnahme der  $\text{CO}_2$  alle Fäulnisproducte angreift, ist es ersichtlich, dass an eine geordnete Untersuchung nicht zu denken ist, so lange ihm das Feld preisgegeben ist.

Die Abhaltung des Sauerstoffs ist leicht auszuführen, wenn man auch dabei mit in den Kauf nehmen muss, dass eine Vermehrung des Fermentes nicht mehr erfolgt und die Spaltungsprocesse langsam verlaufen.

Eine wichtige weitere Aufgabe zur Untersuchung der fermentativen Spaltungen ist die Ableitung des activen Wasserstoffs und hierdurch Fernhaltung der Reductionen. Ich hoffe, dass es noch gelingen wird, einen solchen leicht reducirbaren Körper ausfindig zu machen, der die gährenden

Substanzen sowie ihre Spaltungsproducte vor der Einwirkung des activen Wasserstoff schützt, ohne selbst einzugreifen, wie es so energisch der Sauerstoff thut.

Ich habe nun endlich in meiner früheren Arbeit über die Gährungsprocesse das Leben der Organismen mit den Vorgängen der Fäulniss in den nächsten Vergleich gestellt. Aus den Vorlesungen über die den Thieren und Pflanzungen gemeinsamen Lebenserscheinungen, dem letzten schönen Denkmale, welches der vor Kurzem der Wissenschaft durch den Tod entrissene berühmte Physiologe Cl. Bernard<sup>1)</sup> sich errichtet hat, ersehe ich, dass E. Mitscherlich bereits ausgesprochen hat «das Leben ist nur ein Fäulnissprocess». Unsere Kenntnisse der Vorgänge in den Organen der Thiere und Pflanzen sind leider noch so fragmentarisch, dass sich für die Vergleichung nicht zahlreiche zuverlässige Anhaltspunkte bieten, dennoch halte ich es weder für vorzeitig noch für überflüssig diese Vergleichung auszuführen, so weit sie möglich ist, denn sie gibt Gesichtspunkte für die Untersuchung und hat mit keiner ihr entgegenstehenden Thatsache zu kämpfen. Dass im Blute der Wirbelthiere den Fäulnissfermenten ähnlich wirkende Substanzen nicht vorhanden sind, (abgesehen vielleicht von den farblosen Blutkörperchen) lässt sich mit Sicherheit behaupten, denn sie würden den rothen Blutfarbstoff zersetzen, wie es Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff thun. Wir können auch verstehen, warum der Blutfarbstoff indifferenten Sauerstoff in der Lunge aufnimmt und als indifferenten Sauerstoff den Organen übermittelt, er ist aufgenommen und wird abgegeben als Molecul  $O_2$  und kann desshalb von CO ersetzt werden; das Oxyhämoglobin ist eine Molecularverbindung des Hämoglobin mit 1 Molecul Sauerstoff, das ohne Oxydation aufgenommen und abgegeben werden kann unähnlich dem Stickoxyd und der salpetrigen Säure, deren Veränderungen zu einander nur als Oxydation und Reduction aufgefasst werden können.

Die Lebensprocesse sind geheftet an die Organe. Es würde aber zu weitführen hier auf sie einzugehn.

<sup>1)</sup> Cl. Bernard, Leçons sur les phénomènes de la vie communs aux animaux et aux végétaux. Paris, 1878, p. 176.