

Die Methangahrung der Essigsäure.

Von

F. Hoppe - Seyler.

In eine Flasche von ungefähr 600 cbcm. Inhalt wurden am 10. Juni 1886 eingebracht 10,807 gr. lufttrocknes essigsaures Calcium (entsprechend 9,768 gr. bei 160° getrocknetem Salz), in Wasser gelöst und $\frac{1}{2}$ Stunde im Sieden erhalten, dann wurde Wasser bis zum Gesamtvolumen der Lösung von 500 cbcm. und nach dem Erkalten der Mischung etwas Flussschlamm in Wasser zertheilt 50 cbcm. im gesamteten Volumen hinzugefügt. Die Flasche, welche über der mit Stopfen zu verschliessenden Verengerung mit einer napfförmigen, 5 ctm. hohen und ungefähr 6 ctm. im Horizontaldurchmesser weiten Erweiterung versehen war, wurde mit einem Kautschukstopfen geschlossen, in dessen Bohrung ein Glasrohr eingesetzt war, welches zunächst 20 ctm. senkrecht nach aufwärts gerichtet war, dann ebensoweit wieder nach abwärts gebogen und dicht über dem Kautschukstopfen mit dem offenen Ende wieder in kurzer Biegung nach aufwärts gekrümmt war. In die napfformige Erweiterung über dem Stopfen wurde Quecksilber eingegossen, so dass nicht allein der Kautschukstopfen, sondern auch die Mündung der Glasröhre mehrere Centimeter tief unter dem Quecksilberniveau sich befanden. Die durch das Glasrohr bei stattfindender Gährung entweichenden Gase wurden in mit Quecksilber gefüllten, über das umgebogene Ende des Glasrohrs gestülpten und durch einen Kautschukring an der Glasröhre befestigten Absorptionsrohren aufgefangen. Dem Glasrohr wird der länge

aufsteigende Schenkel weniger deshalb gegeben, um als Halter des Absorptionsrohrs zu dienen, als um bei Aenderungen der Temperatur und des Barometerstandes das Einfließen von Sperrquecksilber in die Flasche zu verhindern.

Um das oft überfließende Quecksilber aufzufangen, wird die Flasche in ein weiteres cylindrisches Glas gestellt und um die Flasche innerhalb des Glases zur Abhaltung des Lichtes schwarzes Papier mehrfach umgelegt.

Von dem im Wasser aufgerührten Flussschlamm wurden bei möglichst gleichmässiger Mischung ausser den in die Flasche gegossenen 50 ccm. noch 3 Portionen zu je 50 ccm. abgemessen und in Platinschalen sogleich auf dem Wasserbade verdampft, der Rückstand bei 125° getrocknet, gewogen, dann vorsichtig bis zur Entfernung der Kohle geglüht und die erkaltete Asche gewogen. Es wurden gefunden:

	organische Stoffe:	Asche:
in Portion I . . .	0.3240 gr.	2.3485 gr.
" II . . .	0.3255 »	2.3574 »
" III . . .	0.2860 »	2.4305 »
im Mittel . . .	0.3118 gr.	2.3788 gr.

Bei dem ruhigen Stehen im Laboratorium bei Zimmertemperatur begann die Gasentwicklung nicht sogleich, war jedoch nach 2 Wochen bemerkbar. Vom 10. November 1886 bis zum Juni 1887 wurden von Zeit zu Zeit Portionen des entwickelten Gases aufgefangen und analysirt. Wasserstoff war nicht einmal in Spuren in dem Gase enthalten. Nachdem der Rest von Stickstoff, herrührend aus der in der Flasche eingeschlossenen geringen Quantität atm. Luft (der Sauerstoff der Luft wird durch Oxydation des im Schlamm enthaltenen Schwefeleisens alsbald entfernt, erkennbar an dem Aufsteigen von Quecksilber in dem abwärts gerichteten Schenkel des Glasrohrs) ausgetrieben war, enthielt das sich entwickelnde Gas nur CO_2 und CH_4 in dem Volumenverhältniss ungefähr von 1 : 2. Nach der Gleichung $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{CO}_2 + 2\text{CH}_4$ würde das

Methan genau $\frac{2}{3}$ des Gasvolumens ausmachen¹⁾, da sich aber eine reichliche Quantität von Calciumbicarbonat bildet und die Flüssigkeit viel CO_2 absorbiert zurückhält, bleibt auf lange Zeit der CO_2 -Gehalt des Gases unter 33%. Es wurde gefunden in dem Gas:

	CO_2 :	CH_4 :	N_2 :
bis 13. November 1886	32.46 Vol. pCt.	63.18 Vol. pCt.	4.36 Vol. pCt.
» 22. » »	27.02 » »	70.78 » »	2.20 » »
» 30. Januar 1887	26.92 » »	73.08 » »	» »
» 6. März »	29.47 » »	70.53 » »	— » »
» 14. Mai »	31.55 » »	68.45 » »	— » »
» 10. Juni »	33.10 » »	66.90 » »	— » »
» 12. Juli »	39.70 » »	60.30 » »	» »

Wie bereits früher ausführlich nachgewiesen und besprochen ist²⁾, wird Methan nicht gebildet, sondern nur CO_2 und H_2O , so lange noch Gyps und Eisenoxyd sich in der Flüssigkeit befinden. Nach Einbringung des Schlammes bei Anwesenheit von etwas atm. Luft ist dies stets zunächst der Fall, und dementsprechend ist im Anfang ziemlich lange keine Gasentwicklung zu bemerken und die erste entwickelte Gasportion ist reich an CO_2 .

Im Anfang Juli wurde ich nach der bis dahin meist sehr regen Gasentwicklung durch fast völligen Stillstand derselben überrascht. Es wurde bei hoher Lufttemperatur noch eine kleine Portion im Absorptionsrohr erhalten und am 12. Juli der Versuch abgebrochen, die Flasche geöffnet.

Durch aschefreies gewogenes Filter wurde die Flüssigkeit sogleich filtrirt, der Rückstand mit Wasser schnell ausgewaschen und das gesammte Filtrat auf dem Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen und filtrirt. Dieser Wasserauszug in Platinschale zur Trockne verdampft, hinterliess wenig Rückstand, der bei 125° getrocknet 0,1518 gr. betrug, kein essigsaures Salz ent-

1) Vergl. meine Angabe in Pflüger's Arch. f. d. ges. Physiol. Bd. 12. S. 12 u. 13. 1876.

2) Diese Zeitschrift, Bd. X. S. 431.

hielt und neben wenig organischer Substanz fast allein aus Natriumcarbonat bestand. Der Glührückstand betrug 0,1405 gr.; Calcium fand sich darin nur in Spuren.

Der in Wasser unlösliche, auf dem Filter gesammelte Rückstand enthielt viel harte und grosse Krystalle, die sich nach Form und Verhalten als Kalkspath ergaben. Lebende Bacterien waren in genügender Zahl in der schlammigen Masse zu finden. Durch verdünnte Salzsäure wurde unter starkem Aufbrausen das Calciumcarbonat und etwas Schwefel-eisen aufgelöst. Die in der Salzsäure unlöslichen Rückstände wurden mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen, getrocknet bei 125° gewogen, geglüht und wieder gewogen. Der feste Rückstand betrug 2,3902 gr., der Glührückstand 2,0630 gr., so dass der Glühverlust (organische Stoffe + ausgetriebenes Wasser) sich = 0,3272 gr. ergibt.

Bei dem Verdampfen der wässrigen Flüssigkeit aus der Flasche nach ihrer Filtration schied sich eine reichliche Quantität von Calciumcarbonat aus, auch etwas Kieselsäure. Nachdem durch heisses Wasser die in Wasser löslichen Stoffe entfernt waren, wurde mit verdünnter Salzsäure das Calciumcarbonat gelöst, filtrirt, das Filtrat mit der salzsauren Lösung aus dem Schlammniederschlage vereinigt, die ungelöst gebliebene kleine Portion SiO_2 auf kleinem Filter gesammelt, gewaschen, geglüht und gewogen, ihr Gewicht betrug 0,0152 gr. Die salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Aetzammoniak bei Abhaltung von CO_2 einen Niederschlag von Eisenoxydhydrat, Thonerde und etwas Calciumphosphat im Gesamtgewicht nach dem Glühen von 0,1000 gr., aus dem ammoniakalischen Filtrate wurde durch Ammoniumoxalat Calciumoxalat gefällt, getrocknet, heftig geglüht im Hempel'schen Ofen bis zum constanten Gewicht und $\text{CaO} = 3,375$ gr. entsprechend $\text{Ca} = 2,411$ gr. gefunden.

Nach der Berechnung war in 9,7677 gr. trockenem Calciumacetat im Anfang des Versuchs eingeführt 2,473 gr. Ca. Das Acetat war während des Versuchs vollständig

in Carbonat übergeführt und dies mit 2,411 gr. Gehalt an Ca gefunden.

Das im Rückstande des Wasserauszugs gefundene Natriumcarbonat stammte, wie ich mich überzeugt habe, nur zum kleinen Theil aus dem Calciumpräparat, welches allerdings eine kleine Verunreinigung mit Natriumacetat zeigte. Das benutzte Präparat gab bei der Analyse 25,11 statt der berechneten 25,31% Ca und gab in der Asche Spuren von Natriumcarbonat. Der grösste Theil des im obigen Auszugsrückstand gefundenen Natriumcarbonats kann nur aus der Glaswandung der Flasche in die Flüssigkeit übergegangen sein. Es ist bekannt, dass besonders neue Glasgefässe an wässrige Lösungen, die längere Zeit in ihnen stehen, Natrium abgeben, je nach den Verhältnissen als Carbonat oder Hydrat. Im Schlamm waren am Anfang des Versuchs eingeführt nach obiger Berechnung im Mittel organische Stoffe 0,3118 gr. Am Ende des Versuchs wurden im ungelösten Rückstande 0,3272 gr. und in der wässrigen Lösung 0,0113 gr., zusammen 0,3385 gr. organische Substanzen gefunden. Die eingebrachte und die wiedergefundene Quantität der organischen Stoffe sind so wenig von einander verschieden, dass man eine stattgehabte Vermehrung der Spaltpilze nicht hieraus mit Sicherheit erschliessen kann. Wenn eine solche stattgefunden hat, kann sie jedenfalls nur eine geringe sein und in keinem Verhältniss stehen zu dem bedeutenden Umsatz von Acetat in Carbonat.

Sehr geringe Schlammquantitäten bei solchen Versuchen zu benutzen, um über die stattgefundene Vermehrung der Bacterien sicherere Aufschlüsse zu erhalten, empfiehlt sich aus dem Grunde nicht, weil dann die Gährung entweder sehr langsam erfolgt oder ganz ausbleibt.

Von anorganischen Stoffen war nach obiger Berechnung im Schlamm eingeführt 2,3788 gr., wiedergefunden sind 2,1782 gr., dabei ist etwas SH_2 bei der Auflösung in Salzsäure entwichen, dessen Schwefel dem Eisen zugehörte, aber

grossentheils im gewogenen Eisenoxyd durch Sauerstoff dem Gewicht nach ersetzt ist. Etwas Kieselsäure ist an der Flaschenwandung haftend geblieben. Dieselbe kann aus der Glaswandung oder aus dem Schlamm herkommen. Da ferner Magnesium nicht bestimmt ist, der Schlamm aber Magnesiumverbindung enthält, kann hierdurch die Differenz bedingt sein.

Die Umwandlung des Acetat zu Carbonat und Methan ist in diesem Versuche, wie nachgewiesen, vollständig abgelaufen, ohne dass neben Methan irgend welche Nebenproducte aufgefunden werden konnten. Von dieser einfachen Spaltung konnten die Spaltpilze keinen andern Nutzen ziehen, als das äusserst geringe disponibel werdende Energiequantum, welches bei der Umwandlung $(C_2H_3O_2)_2Ca + 2H_2O = (CO_3H)_2Ca + 2CH_4$ frei wird. Wie die Lebensprocesse in ihrem Körper von derselben irgend berührt werden sollten, ist so wenig ersichtlich, als bei der von den Spaltpilzen des Schlammes noch viel schneller und mit gleicher Exactheit der Volumenverhältnisse in den entwickelten Gasen ausgeführten Zerlegung des ameisensauren Calcium zu Carbonat und Wasserstoff: $(CHO_2)_2Ca + 2H_2O = (CO_3H)_2Ca + 2H_2$. Diese letztere Spaltung kann an Stelle von Spaltpilzen auch durch fein vertheiltes Rhodium oder Iridium ausgeführt werden, ohne dass diese Metalle selbst dabei eine Aenderung erfahren; auf Acetat wirkt Rhodium nach meinen Versuchen nicht bemerkbar ein, doch kann man sich von der Einwirkung der Spaltpilze auf dasselbe kaum eine andere Vorstellung machen, als dass die Protoplasmen derselben einen dem fein vertheilten Rhodium entsprechenden Einfluss auf das Acetat wie auf das Formiat ausüben, der wahrscheinlich mit den eigentlichen Lebensvorgängen desselben, nämlich Bildung ihrer Körpersubstanz, Entwicklung ihrer Zellen u. s. w., in keinem nahen Zusammenhang steht.

Gleichzeitig mit dem beschriebenen Versuche wurde ein solcher mit 20 gr. krystallirtem milchsauren Kalk in 1 Liter Wasser und ein anderer Versuch mit 4,835 gr. lufttrocknem Holzgummi (aus Eichenholz nach Thomsen's Vorschrift dar-

gestellt) in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser unter Zusatz von je 50 cbcm. obiger Schlammwassermischung begonnen. Die Behandlung der Lösungen in den Flaschen, Aufstellung, Quecksilberverschluss, war in allen Versuchen die gleiche. Das Lactat zögerte nicht mit der Gährung, sie trat sogleich ein und blieb kräftig, ist auch jetzt noch nicht beendet, aber bereits seit mehreren Monaten entwickelt sich kein Wasserstoff mehr, sondern allein CO_2 und CH_4 im Verhältniss der Volumina 1 : 2. Es ist hier zunächst die Umwandlung des Lactat in Acetat geschehen unter Austritt von CO_2 und H_2 , alsbald hat dann die Verarbeitung des Acetat zu Carbonat und CH_4 begonnen. Dem Holzgummi musste CaCO_3 zur Neutralisation der gebildeten Säure zugesetzt werden. Noch jetzt geht auch diese Gährung kräftig von Statten.

Die Bildung von Essigsäure durch Fäulnissprocesse ist eine sehr mannigfaltige. Aus einer grossen Zahl von Kohlehydraten, ebenso aus der in Pflanzen ausserordentlich verbreiteten Aepfelsäure, auch aus Glycerin wird sie gebildet nach deren vorausgegangener Umwandlung zu Milchsäure. Aus Weinsäure und aus Citronensäure wird in sehr verdünnten Lösungen durch Fäulniss ebenfalls Essigsäure gebildet ohne intermediäre Milchsäureproduction. Alle in der Natur im Humus u. s. w. aus den genannten Stoffen entstehende Essigsäure wird bei Anwesenheit von Sauerstoff zu CO_2 und Wasser, bei Abwesenheit von Sauerstoff, Eisenoxyd, Gyps u. dergl. zu CO_2 und CH_4 schliesslich umgesetzt. Ohne Zweifel tragen diese Methangährungen nicht unwesentlich zu der an vielen Orten so reichlichen Sumpfgasbildung bei.

Dass auch im Darne von Menschen und Thieren das Auftreten von Methan nicht allein auf Spaltung von Cellulose zu beziehen sei, sondern durch die zahlreichen in der Nahrung eingeführten Körper, die unter Bildung von Acetat durch die Fäulniss zerspalten werden, wesentlich mit bewirkt werde, kann gar nicht in Abrede gestellt werden.

Ob die Spaltpilze, welche das Acetat zu CO_2 und CH_4 spalten, denselben Species zugehören, wie diejenigen, welche

die Cellulose zerlegen, habe ich weder versucht zu entscheiden, noch die Absicht es später zu prüfen, doch zweifle ich nicht daran, dass die Spaltpilze, welche die Cellulose vergasen, auch das Acetat in gleicher Weise zu spalten vermögen.

Durch mehrere Beobachtungen ist es mir sehr wahrscheinlich geworden, dass Spaltpilze Kieselsäure aufzuschliessen, d. h. in die lösliche Kieselsäure überzuführen vermögen und hierdurch nicht allein die Lebensvorgänge der ihnen vielfach benachbarten Diatomeen und Kieselschwämme, sondern auch der höheren Pflanzen zu unterstützen oder gar zu ermöglichen verstehen.