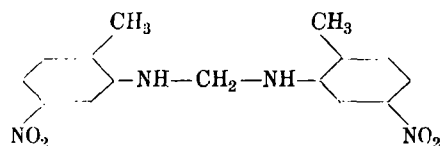


in erster Linie die Kondensationsprodukte des Formaldehyds mit nitrierten Aminen der Benzolreihe zu nennen. Der erste Vertreter dieser Gruppe, das grünstichig gelbe Kondensationsprodukt aus Formaldehyd und *p*-Nitro-*o*-toluidin der Formel



wurde von den Höchster Farbwerken als Pigmentchlorin GG in den Handel gebracht. Er wurde jedoch weit überholt von den entsprechenden Kondensationsprodukten aus Chlorderivaten des *o*-Nitranilins, bei denen wiederum die *o*-ständige Nitrogruppe eine praktisch genügende Öllöslichkeit bewirkt. Von diesen Farbstoffen wird insbesondere derjenige aus *p*-Chlor-*o*-nitranilin, der eine reingelbe lebhaftere Nuance, große Ausgiebigkeit und neben guter Ölechtheit eine ganz vorzügliche Lichtbeständigkeit besitzt und der zu mäßigem Preise hergestellt werden kann, als Litholechtgelb GG [B] (Julius und Fussenegger, 1909) in größtem Maßstabe verwendet.

Von ganz anderer chemischer Natur ist das ebenfalls gelbe Naphthanthrachinon (Siriusgelb G [B]), dessen Farbintensität angesichts der nur geringen Färbung des Anthrachinons überraschend ist. Der Farbstoff ist als Leimfarbe sehr lichtecht, viel weniger aber im Ölaufstrich.

Wertvolle grüne Pigmente von hervorragender Echtheit erhält man, wenn man das im Zeugdruck schon lange Zeit verwendete Nitroso- β -naphthol oder seine 3-Carbonsäure in geeigneter Weise mit Eisensalzen behandelt (Pigmentgrün B [B]). Auch die Eisenverbindung der 1-Nitroso-2-naphthol-6-sulfosäure dient zur Herstellung von Farblacken (Grün PL [B]).

Chemisch ganz verschiedene, aber ebenfalls sehr echte grüne Lackfarbstoffe entstehen durch Oxydation von in 8-Stellung nicht substituierten 1,2-Naphthylendiaminsulfosäuren mit Ferrisalzen (Hansagrün B [MLB]). Über die Konstitution dieser Produkte ist nichts bekannt geworden.

Wiederum einer ganz anderen Farbstoffklasse gehört das durch Einwirkung von Phenyllessigsäurechlorid

auf Indigo gewonnene Cibacackrot B [J] (Engi, 1911) an, das trotz seiner Abkunft vom Indigo keine Küpenfarbstoffeigenschaften besitzt, als Pigment aber eine vorzügliche Echtheit aufweist.

Natürlich werden auch heute noch in der Pigmentfarbenindustrie viele Farbstoffe benützt, die nicht speziell für diese Zwecke, sondern in erster Linie für die Textilfärberei fabriziert werden. Es gilt dies in neuerer Zeit ganz besonders von den durch ihre unübertroffene Echtheit bekannten Indanthren- und ähnlichen Küpenfarbstoffen, deren Besprechung über den Rahmen der vorliegenden Zusammenfassung weit hinausgehen würde. Ebenso wenig kann hier auf die Verlackung beizenfärbender Anthrachinon-, Azo- und Triphenylmethanfarbstoffe näher eingegangen werden.

Es sei nur noch erwähnt, daß in den letzten Jahren auch erfolgreiche Versuche gemacht worden sind, aus den wegen der Lebhaftigkeit ihrer Nuance geschätzten basischen Farbstoffen — und auch aus ihren Sulfosäuren — Lacke von besserer Lichtechtheit zu erhalten, als es bei der bisher üblichen Fällung mit Tannin möglich war. Dieses Ziel wurde von der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik erreicht durch die Verwendung komplexer Säuren von der Art der Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure u. dgl. als Fällungsmittel (Fanalfarben [B]).

Wie man sieht, ist die Entdeckung des Litholrots durch Paul Julius von der größten Tragweite für die Entwicklung des Zweiges der Lackfarbstoffe in der Teerfarbenindustrie gewesen; denn an sie schloß sich eine große Reihe von Erfindungen an, über die im vorigen berichtet ist, und die zu der heutigen Vollständigkeit des Lackfarbensortiments führten. Man kann heute die Entwicklung des Gebietes im großen und ganzen als abgeschlossen bezeichnen — soweit man überhaupt in der Industrie von einem Abschluß sprechen darf. — In die Zeit des Abschlusses dieses Gebietes fällt auch das Ausscheiden von Dr. Julius aus der aktiven Betätigung in der Industrie. Er legte am 30. Juni 1926 seine Tätigkeit im Vorstande der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft nieder. Aus diesem Grunde schien es angezeigt, gerade jetzt einen Überblick über diese Periode der Teerfarbenindustrie, die so eng mit seinem Namen verknüpft ist, zu geben. [A. 109.]

Neuere Anschauungen über Oxydationsvorgänge.

Von FRANZ ADICKES, Tübingen.

(Eingeg. am 1. Juni 1927.)

Die Erforschung der Oxydationsvorgänge ist für fast alle Zweige der Naturwissenschaften wie auch für die Medizin von großer Wichtigkeit. Es kann darum nicht wundernehmen, wenn sich seit der Entdeckung der Wirkung des Sauerstoffes durch Lavoisier 1775 sehr viele Forscher um ihre Erkenntnis bemühten. Der ungeheure Aufschwung der Naturwissenschaften in diesen kurzen 150 Jahren wäre nicht möglich gewesen ohne die Ausbildung einer immer feineren Experimentierkunst. Zugleich erschloß das Vordringen der Forschungsarbeit in allen möglichen Richtungen stets neue Zusammenhänge. So wurden dieselben Reaktionen immer wieder mit neuen Mitteln und neuen Fragestellungen bearbeitet und erfuhren mit dem Stand der Wissenschaft wechselnde Deutungen. Von der Feststellung, in welchem Gewichtsverhältnis sich Wasserstoff mit Sauerstoff bei der Verbrennung verbindet (Cavendish 1783), bis zu dem Bild, das wir uns heute von diesem Vorgang machen können, liegt ein weiter, arbeitsreicher Weg.

Unter allen Oxydationsvorgängen sind für die gesamten Naturwissenschaften die am interessantesten, die durch den Luftsauerstoff in den sauerstoffbedürftigen Lebewesen bewirkt werden. Von jeher erregte die starke Oxydationskraft des Luftsauerstoffes in der Zelle das Staunen der Chemiker und Physiologen. Derselbe Sauerstoff, der, verglichen mit den im Laboratorium sonst benützten starken Oxydationsmitteln, im allgemeinen nur ein schwaches Oxydationsvermögen zeigt, hat in der Zelle die allerstärkste Wirkung.

Als Schönbein um die Mitte des vorigen Jahrhunderts fand, daß der Zusatz gewisser, sogenannter autoxydabler Stoffe, z. B. Terpentinöl, zu solchen wie Kaliumjodid, arsenige Säure, Indigosulfonsäure, die sonst von Luftsauerstoff nicht angegriffen werden, deren Oxydation bewirkt, schien eine Erklärung gegeben zu sein. Er nahm in der Zelle analoge Vorgänge an. Schon van't Hoff und Jorissen fanden 1896, daß der Sauerstoff zur Hälfte vom Autoxydator, zur Hälfte

von dem durch Luftsauerstoff nicht oxydierbaren Acceptor aufgenommen werde. Sie dachten an eine Spaltung des Sauerstoffmoleküls in positive und negative Ionen. Von denen sollten sich die einen mit dem Autoxydator, die andern mit dem Acceptor verbinden.

Carl Engler¹⁾ hat das Verdienst, bewiesen zu haben, daß der Sauerstoff im Gegenteil zunächst immer als Molekül aufgenommen wird. Ließ er nämlich Luftsauerstoff unter Ausschluß von Wasser auf einen Autoxydator einwirken, so wurde die doppelte Menge wie sonst aufgenommen. Also von einem Molekül ein Molekül Sauerstoff. Bei Zugabe von Wasser wurde dann die Hälfte des Sauerstoffes frei. Dieser Sauerstoff war es also, der bei Anwesenheit eines Acceptors dessen Oxydation bewirkte. Er formulierte also: 1. $A + O_2 = AO_2$. 2. $AO_2 = AO + O_{2/2}$ oder 3. $AO_2 + R = AO + RO$ oder 4. $AO_2 + A = 2AO$.

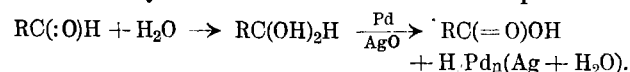
Während C. Engler mit seinen neuen Anschauungen gegen van't Hoff zu Felde zog, hatte zur selben Zeit A. Bach²⁾ unabhängig von ihm gegenüber den Hoppe-Seylerschen Ansichten über die Oxydation in der Zelle fast dieselben Gedanken geäußert. So spricht man allgemein von der Engler-Bachschen Auffassung der Autoxydation. A. Bach vertrat sie hauptsächlich auf physiologisch-chemischem Gebiet. Er erklärte die Wirkung der Oxydasen damit, daß sie den Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen und ihn dann als starke Oxydationsmittel weitergeben. An der so gegebenen Aktivierung des Sauerstoffes in der Zelle hat zuerst Schmiedeberg gezwifelt. Er wies darauf hin, daß die Zelle gelben Phosphor nicht zu verbrennen vermag. Es ist ja auch seltsam, daß der zu einem Oxydationsmittel von hoher Spannkraft in der Zelle aufgeladene Sauerstoff einerseits nicht imstande sein sollte, leicht oxydierbare Substanzen, wie Ameisensäure oder Oxalsäure, schnell zu verbrennen, andererseits aber die gegen starke Oxydationsmittel so beständigen Fettsäuren bis zum Kohlendioxyd, also bis zur letzten Stufe, zu oxydieren vermöchte.

Es war aber erst Heinrich Wieland³⁾, der von 1912 an auf Grund großen, experimentellen Materials neue Anschauungen entwickelte. Arbeiten über katalytische Hydrierung führten ihn dazu, die Möglichkeit katalytischer Dehydrierung zu untersuchen. Es war bekannt, daß bei 200° aus Äthylen und Wasserstoff über einem Nickelkatalysator Äthan entsteht, bei höherer Temperatur aber, bei 250–300°, zerfällt das Äthan wieder in Äthylen und Wasserstoff. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Cyclohexan und Benzol. Bei endothermisch entstandenen Hydroverbindungen mußte also wahrscheinlich die Abspaltung von Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur katalytisch zu beschleunigen sein. Tatsächlich gelang das Wieland⁴⁾

mit sauerstofffreiem Palladiummohr bei Hydrochinon, Hydrazobenzol und Dihydronaphthalin unter Sauerstoffausschluß. Auch bei Anthrahydrochinon zeigte es Manchot⁵⁾.

Für die Tatsache, daß Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd bei Abwesenheit von Wasser nicht oder erst bei sehr hohen Temperaturen oxydiert werden, die Moritz Traube noch zu einer leicht widerlegbaren Anschauung geführt hatte, gab Wieland⁶⁾ eine einleuchtende Erklärung: das Wasser lagert sich an Kohlenoxyd unter Bildung von Ameisensäure an, $CO + H_2O = HCOOH$, und diese gibt ihren Wasserstoff bei der Verbrennung an Luftsauerstoff, bei der katalytischen Dehydrierung an das Palladium ab. Der Sauerstoff verbrennt bei der Katalyse nur den Wasserstoff am Palladium. Die Bildung von Ameisensäure ohne Sauerstoff wurde nachgewiesen. Bei der Verbrennung des Kohlenoxyds ließ sich die Ameisensäure nachweisen, wenn man die Flamme gegen Eis brennen ließ. Durch den Nachweis des freien Wasserstoffes in der Kohlenoxydflamme durch von Wartenberg⁷⁾ dürfte das schon 1886 von Dixon gegebene Schema der Kohlenoxydverbrennung vollständig bewiesen sein. 1. $CO + H_2O = HCOOH$. 2. $HCOOH = CO_2 + H_2$. 3. $2H + O_2 = H_2O_2$. 4. $H_2O_2 = H_2O + O_{2/2}$. Ebenso ist es die aus Wasser und Schwefeldioxyd entstehende schweflige Säure⁸⁾, die im Kontaktprozeß am Katalysator zu Schwefeltrioxyd dehydriert wird.

Carl Engler hatte schon Fälle der Autoxydation beobachtet, bei denen sich offenbar Luftsauerstoff mit labilem Wasserstoff des Autoxydators zu Wasserstoffperoxyd vereinigt. Der Rest des Autoxydators nahm entweder ein weiteres Sauerstoffmolekül unter Peroxydbildung auf oder war als solcher beständig. Diese Anschauung führt fast von selbst auf die Dehydrierungstheorie Wielands. Es gelang Wieland⁹⁾, nachzuweisen, daß die Oxydation der Alkohole zum Aldehyd eine Dehydrierung ist. Ohne Sauerstoff mit Palladium allein verläuft sie zwar erst bei höheren Alkoholen leicht. Gibt man aber einen Wasserstoffacceptor, wie Chinon oder Methylenblau, zu, so erhält man schon beim Methylalkohol sofort Aldehyd. Auch die weitere Oxydation des Aldehyds zur Säure, die von jeher als Hinzufügen von Sauerstoff gedeutet wurde, kann neben dem von Engler nachgewiesenen Verlauf als Autoxydation, also Peroxydbildung mit Luftsauerstoff, bei Sauerstoffausschluß auch als Dehydrierung¹⁰⁾ verlaufen. Silberoxyd ist ein typisches Oxydationsmittel für Aldehyde. Wieland wies aber nach, daß ohne Wasser keine Oxydation stattfindet. Andererseits läßt sich feuchter Aldehyd unter Sauerstoffausschluß mit Palladium in Säure verwandeln, wobei das Palladium Wasserstoff aufnimmt. Dieser kann dann durch Luftsauerstoff verbrannt werden oder andere Wasserstoffacceptoren hydrieren. Es ist ersichtlich, daß also auch das Silberoxyd nur als Wasserstoffacceptor dient.



Trockner Formaldehyd reagiert zwar auch mit Silberoxyd. Aber auch er wird dehydriert: $HC(=O)H + AgO = CO + H_2O + Ag$. Das ist ein schlagendes Beispiel dafür, daß diese Oxydation keine Aufnahme von Sauerstoff ist, sondern eine Abgabe von Wasserstoff.

⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 486 [1925].

⁶⁾ Ebenda 45, 679 [1912]. ⁷⁾ Ebenda 53, 2192 [1920].

⁸⁾ Wieland, ebenda 45, 685 [1912].

⁹⁾ Ebenda 45, 488 [1912]. ¹⁰⁾ Ebenda 45, 2606 [1912].

¹⁾ Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation. Braunschweig 1904. Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 1669 [1897]; ebenda 33, 1097 [1900].

²⁾ Fortschr. d. naturw. Forsch. (herausgegeben v. Abderhalden), Bd. I, 85 [1910]: A. Bach, Die langsame Verbrennung und die Oxydationsfermente. Siehe hier auch eine kurze Darstellung der Oxydationstheorien von Schönbein, Clausius, van't Hoff, Hoppe-Seyler u. M. Traube.

³⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 484, 685, 679, 2606 [1912]; ebenda 46, 3327 [1913]; ebenda 47, 2085 [1914]; LIEBIGS Ann. 431, 301 [1923]; ebenda 434, 185 [1923]; ebenda 436, 229 [1924]; ebenda 439, 196 [1924]; ebenda 445, 181 [1925]; Ber. Dtsch. chem. Ges. 59, 1180 [1926]; zusammenfassender Vortrag ebenda 55, 3639 [1922]. Ergebnisse der Physiologie, Bd. 20, 477.

⁴⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 45, 484 [1912].

Auf Grund dieser ersten Arbeiten (1912) war Wieland bemüht, die Gültigkeit seiner Anschauung für die Oxydationen in der Zelle zu beweisen. Er erwies die Möglichkeit der dehydrierenden Oxydation der Kohlehydrate¹¹⁾ mit seinen Modellfermenten Palladium oder Kohle im Verein mit einem Wasserstoff-acceptor unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Er erbrachte auch den Beweis für die Möglichkeit vitaler Dehydrierung von Alkohol bei der Vergärung des Alkohols zur Essigsäure, bei der er den Luftsauerstoff durch einen Wasserstoffacceptor ersetzen konnte. Dabei entsteht die der gebildeten Essigsäure äquivalente Menge an hydriertem Farbstoff. Die alkoholische Gärung, die wohl als Vorstufe der Atmung bezeichnet werden kann, ordnet sich in allen ihren Stufen vollkommen in die Dehydrierungstheorie ein. Denn das von Neuberg¹²⁾ und Korb 1913 aufgestellte Schema der Gärung läßt sich auf die einfachen Reaktionen der Wasseranlagerung an Doppelbindungen, der Decarboxylierung und der Cannizzarroschen Reaktion zwischen zwei gleichen oder ungleichen Aldehydmolekülen zurückführen. Die Cannizzarrosche Reaktion läßt sich aber als Dehydrierung eines hydratisierten Aldehydmoleküls durch ein zweites, nicht hydratisiertes deuten. Das erste wird zur Säure dehydriert, das zweite zum Alkohol hydriert.

- a) $C_6H_{12}O_6 - 2H_2O \rightarrow 2CH_3COC(:O)H$;
 b) $CH_2:C(OH) \cdot C(:O)H + CH_3 \cdot C(:O) \cdot C(:O)H + 2H_2O$
 $\rightarrow CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH) + CH_3 \cdot C(:O) \cdot COOH$;
 c) $CH_3 \cdot C(:O) \cdot COOH \rightarrow CO_2 + CH_3 \cdot C(:O)H$;
 d) $CH_3 \cdot C(:O) \cdot C(:O)H + H_2O \rightarrow CH_3 \cdot C(:O) \cdot C(OH)_2H$
 $CH_3 \cdot C(:O) \cdot C(OH)_2H + CH_3 \cdot C(:O)H \rightarrow CH_3 \cdot C(:O) \cdot COOH$
 $+ CH_3CH_2(OH)$.

Bei b) wird beim ersten Molekül Methylglyoxal Wasser an die Doppelbindung, beim zweiten an die Carbonylgruppe angelagert. Dann kann die Dehydrierung des zweiten zur Brenztraubensäure durch das erste, den Glycerinaldehyd, der dabei in Glycerin übergeht, stattfinden. Die Brenztraubensäure läßt durch Decarboxylierung nach c) sofort Acetaldehyd entstehen, der nun die Dehydrierung des hydratisierten Methylglyoxals übernimmt. Auch die zweite und dritte Form der Vergärung, mit Bisulfit und in schwach alkalischer Lösung, bringen nur Änderungen bezüglich der zusammen reagierenden Aldehyde.

Oxysäuren¹³⁾ werden leicht dehydriert. Bei den α -Ketosäuren¹⁴⁾ verläuft die Oxydation am Palladium bei Gegenwart von Sauerstoff aber offenbar als Autoxydation nach Engler, wenn auch bei Brenztraubensäure unter Stickstoff eine langsame Dehydrierung festzustellen ist.

Der Abbau der Fettsäuren läßt sich als Dehydrierung auffassen. Denn Thunberg¹⁵⁾ hat die Dehydrierung von Bernsteinsäure zu Fumarsäure durch Muskelgewebe bewiesen. So findet die von Knopp¹⁶⁾ im Tierkörper gefundene β -Oxydation der Fettsäuren ihre Erklärung. Denn der weitere Abbau geht über Äpfelsäure (Hydratisierung der Doppelbindung¹⁷⁾ zur Oxalessigsäure (Dehydrierung). Bei dieser tritt auch am Palladium β -Carboxylasewirkung¹⁸⁾ mit großer Geschwindigkeit ein, es entsteht Brenztraubensäure,

während bei den α -Ketosäuren (l. c.) keine Carboxylasewirkung am Palladium zu beobachten ist. Die Brenztraubensäure kann also mit Palladium oder Kohle nicht wie in der Hefezelle zum Acetaldehyd abgebaut werden. Dessen Dehydrierung zur Essigsäure war bewiesen. Die Fettsäuren können also über die α - β -ungesättigten Säuren, die β -Oxy-, zu β -Ketosäuren, und diese durch hydrolytische Spaltung zur Essigsäure und zur zwei Kohlenstoffatome ärmeren Fettsäure abgebaut werden. Die von Thunberg festgestellte Dehydrierung der Essigsäure durch Muskelgewebe ohne Sauerstoff führt wahrscheinlich zur Bernsteinsäure. Kommt das auch dem Laboratoriumschemiker sehr sonderbar vor, so zeigen doch die thermischen Verhältnisse, daß die Sachlage günstig ist. Freilich entsprechen die Hydrierungswärmen nicht den Affinitäten, mit denen die Wasserstoffatome gebunden sind. Dafür kann die Zelle aber auch sonst im Laboratorium nicht mögliche Reaktionen ausführen und umgekehrt. Es seien hier zugleich die thermischen Verhältnisse einiger anderer Dehydrierungen angeführt¹⁹⁾.

$2CH_3COOH + O_{2/2} = \text{Bernsteinsäure} + H_2O + 62 \text{ Cal.}$ —
 $CH_3CH_2OH + O_{2/2} = CH_3C(:O)H + H_2O + 47 \text{ Cal.}$ — C_6H_4
 $(OH)_2 + O_{2/2} = C_6H_4O_2 + H_2O + 26 \text{ Cal.}$ — $C_2H_6 + O_{2/2} = C_2H_4$
 $+ H_2O + 31 \text{ Cal.}$ — Bernsteinsäure + $O_{2/2} = \text{Fumarsäure} + H_2O$
 $+ 37 \text{ Cal.}$ — $2/3 NH_3 + O_{2/2} = 2/3 N_2 + H_2O + 61 \text{ Cal.}$

Die Aminosäuren werden, wie Neubauer²⁰⁾, Knopp und Dakin zeigten, über die Iminosäuren abgebaut. $R \cdot CH(NH_2) \cdot COOH \rightarrow R \cdot C(:NH) \cdot COOH \xrightarrow{H_2O} R \cdot C(:O) \cdot COOH$. Die erste Stufe ist also eine Dehydrierung analog der der Alkohole, deren Möglichkeit durch die Essigsäuregärung ohne Sauerstoff ja schon erwiesen wurde. Daß die Oxydation durch aktivierten Sauerstoff bewirkt werde, wie Warburg²¹⁾ annimmt, wird schon durch eine Beobachtung von Harries²²⁾ unwahrscheinlich; die fetten Aminosäuren werden von Ozon nicht angegriffen. Warburg hatte nur das Verhältnis von entstandenem Kohlendioxyd zu aufgenommenem Sauerstoff bestimmt und daraus auf eine vollkommene Verbrennung an seinem eisen- und stickstoffhaltigen Kohlekatalysator geschlossen. Wieland²³⁾ wies aber nach, daß sowohl am Palladium wie an aktiver Kohle auf ein Mol Kohlenoxyd ein Mol Ammoniak entsteht und zugleich der nächst niedrigere Aldehyd. Weil er Aldehyd erhält, der aus der α -Ketosäure mit demselben Katalysator nicht entsteht, muß das Knopp'sche Schema dahin geändert werden, daß die Decarboxylierung vor der Desaminierung erfolgt.

Das stimmt damit überein, daß α -Iminosäuren kaum darzustellen sind wegen der Leichtigkeit der Kohlendioxydabspaltung.

Damit ist gezeigt, daß alle drei Gruppen der Nährstoffe, die in der Zelle verbrannt werden, dem Abbau auf dem Wege der Dehydrierung zugänglich sind. Über diese Feststellungen hinaus zeigt uns aber die Dehydrierungstheorie noch wichtige Zusammenhänge: das Leben der stickstoff-assimilierenden Bakterien erscheint im neuen Lichte, wenn man mit Wieland²⁴⁾ annimmt, daß sie die Fähigkeit haben, den Stickstoff an Stelle des Sauerstoffes als Wasserstoff-acceptor in ihren Stoffwechsel einzubeziehen und ihn vielleicht über die Stufe des Hydrazins zum Ammoniak zu hydrieren.

¹¹⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3327 [1913].

¹²⁾ Ebenda 55, 3624 [1922].

¹³⁾ Ebenda 46, 3327, [1913]. ¹⁴⁾ LIEBIGS Ann. 436, 229 [1924].

¹⁵⁾ Skand. Arch. Physiol. 35, 165 [1917]; ebenda 40, 1 [1920].

¹⁶⁾ Hofmeisters Beiträge 6, 150 [1905].

¹⁷⁾ H. Einbeck, Biochem. Ztschr. 95, 296 [1919];

Battelli u. Stern, Compt. rend. Soc. Biologie 84, 305 [1920].

¹⁸⁾ LIEBIGS Ann. 436, 229 [1924].

¹⁹⁾ Ergebn. d. Physiol. 20, 515 [1922].

²⁰⁾ Arch. klin. Med. 95, 246 [1909].

²¹⁾ Biochem. Ztschr. 113, 257 [1920].

²²⁾ H. 51, 373 [1907].

²³⁾ LIEBIGS Ann. 439, 196.

²⁴⁾ Ergebn. d. Physiol. 20, 514 [1922].

Ebenso findet das Auftreten der Katalasen²⁵⁾, der Wasserstoffperoxyd zersetzenden Fermente, die in allen Sauerstoff atmenden Zellen vorhanden sind, bei vielen Anaerobiern aber fehlen, im Rahmen der Dehydrierungstheorie eine gute Deutung. Dagegen bleibt es unerklärlich, wenn man eine Sauerstoffaktivierung durch die Atmungsfermente, also atomar wirkenden Sauerstoff, annimmt. Bei allen Dehydrierungen, wo Sauerstoff als Acceptor dient, muß als erste Stufe Wasserstoffperoxyd entstehen. Denn wir wissen, daß die viel untersuchte Vereinigung des Wasserstoffes mit Sauerstoff in der ersten Stufe eine Hydrierung des Sauerstoffmoleküls darstellt. Es bildet sich Wasserstoffperoxyd sowohl in der Flamme wie am Kontakt: $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$. Das kann dann nach Wieland (l. c.) mit einem zweiten Molekül als Wasserstoff-acceptor unter Hydrierung und Spaltung reagieren.

Diese Reaktionsweise konnte Wieland dadurch beweisen, daß er dem durch Palladium aktivierten Wasserstoff andere Acceptoren wie Benzoylsuperoxyd, Dehydroindigo oder nitrosodisulfosaures Natrium zur Verfügung stellte, die weder mit dem Katalysator noch mit Wasserstoffsuperoxyd reagierten. Es trat dann tatsächlich eine Konkurrenz zwischen dem überschüssigen Wasserstoffsuperoxyd und dem zweiten Wasserstoffacceptor ein. Am Wasserstoff beladenen Platin nimmt K. A. Hofmann²⁶⁾ die hydrierende Spaltung durch aktivierten Wasserstoff an: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H} = 2\text{H}_2\text{O}$. Das Wasserstoffperoxyd ist sowohl in der Knallgasflamme wie bei der von K. A. Hofmann eingehend untersuchten katalytischen Vereinigung sicher nachgewiesen. Daß es bei der Verbrennung wirklich Zwischenstufe und nicht Nebenprodukt ist, hat v. Wartenberg²⁷⁾ erst 1920 bewiesen. Bei der Verbrennung im kaltwarmen Rohr fand er zwar natürlich nicht die gesamte Menge Wasserstoffperoxyd, aber eine um vieles größere als nach dem Gleichgewicht $\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ zu erwarten war.

Die Katalasen sorgen nun für die Zerstörung des für die Zelle giftigen Wasserstoffperoxyds, machen es so aber gerade unmöglich, sein von der Dehydrierungstheorie gefordertes Auftreten auch nachzuweisen. In seiner letzten Arbeit hat nun Wieland²⁸⁾ aus dem Pilz *Laktarius velleus* eine Phenol-oxydase gewonnen, die zwar zunächst katalasenhaltig war, sich aber als gegen Blausäure ziemlich unempfindlich erwies. Das gab die Möglichkeit, die sehr blausäureempfindliche Katalase zu vergiften. Und nun konnte tatsächlich Wasserstoffperoxyd bei der Dehydrierung von Hydrochinon nachgewiesen werden. Es wurde dann auch eine Methode gefunden, die Oxydase von der Katalase zu trennen. Sie ist kein eigentliches Ferment, sofern sie ziemlich hitzebeständig ist. Die Untersuchung ihrer chemischen Natur, die nicht ähnlich den von andern dargestellten künstlichen Fermenten aus Salzpaaren ist, ist noch nicht abgeschlossen.

Die Schädigung der Katalasen²⁹⁾ durch Blausäure muß in gleicher Weise wie die Schädigung durch indifferente Gase auf adsorptiver Blockierung beruhen, zeigte Wieland. Das widerspricht der Warburgschen³⁰⁾ Theorie der Atmungsfermente, die Schwermetallkatalyse annimmt und Komplexbildung bei Blausäureschädigung.

Es ist also der negative Nachweis vom Wasserstoffperoxyd in der Zelle kein Beweis gegen die Dehydrierungstheorie. Ebenso wenig ist es die Tatsache, daß bei der Dehydrierung von Alkohol am Palladium mit Luftsauerstoff kein Hydroperoxyd nachzuweisen ist. Wieland zeigte, daß Peroxyd schneller zersetzt wird als es gebildet wird. Tanakas³¹⁾ Versuch einer Widerlegung der Dehydrierungstheorie auf diesem Wege ist darum nicht stichhaltig.

Wenn die Oxydasen, die nach Wieland eben Dehydrasen sind, den Wasserstoff auf andere Acceptoren übertragen, so erhält man die andere Seite der Dehydrierung, die Hydrierung, die Reduktion, die immer stattfinden muß, wenn nicht der Wasserstoff als Gas entweicht. Im Falle, daß der Wasserstoff auf Sauerstoff übertragen wird, ist nur diese Seite weniger ins Auge fallend. Die Reduktionswirkung wurde Reduktasen³²⁾ zugeschrieben: die bestuntersuchte war die Schardingersche in der Milch. Ihre Wirkung besteht in der Methylenblaufärbung bei Aldehydzugabe. Wieland stellte durch umfassende quantitative Untersuchungen fest, daß es ein Ferment ist in der Milch, das auf dreierlei Weise wirken kann. Es ist eine Dehydrase, kann also Oxydasewirkung haben. Überträgt es den Wasserstoff auf einen reduzierbaren Acceptor, so hat es Reduktasewirkung. Überträgt es ihn auf ein anderes Aldehydmolekül, so zeigt es Mutasewirkung, d. h. es disproportioniert zwei Moleküle Aldehyd in je ein Mol Alkohol und Säure.

In dem im menschlichen Geist liegenden Streben nach einheitlicher Anschauung geht Wieland manchen zu weit in der Auslegung bekannter Oxydationsvorgänge als Dehydrierung. Außer O. Warburg wandten sich Bach, Manchot und W. Traube³³⁾ gegen ihn. Letzterer befiehlt z. B. die Wieland'sche Auffassung der Kohlenoxydoxydation am Palladium. Er findet, daß der Vorgang in wässrig alkoholischer Kalilauge zwar vor sich geht, aber keine Bildung von Ameisensäure nachzuweisen ist, obwohl Formiat unter diesen Bedingungen nicht zersetzt wird. Dagegen weist Wieland³⁴⁾ mit Recht darauf hin, daß es eine heterogene Katalyse sei, die Ameisensäure am Palladium also zersetzt werden kann, ehe sie durch Diffusion in die alkalische Lösung gelangt. Traube glaubt diesen Einwand zu entkräften, indem er darauf hinweist, daß noch nie eine hydratisierende Wirkung des Palladiums festgestellt wurde. Da sich außerdem Kohlenoxyd mit Alkali leichter verbindet als mit Wasser, müsse die Anlagerung entweder gar nicht möglich sein oder überall in der Lösung stattfinden und nicht nur am Palladium. Dagegen ist nach meiner Meinung wohl zu sagen, daß auch ohne die Annahme einer hydratisierenden Wirkung des Palladiums doch nur an ihm die Bildung von Ameisensäure zu erwarten ist, weil die Hydratation sehr wahrscheinlich in energetischer Verknüpfung an die Dehydrierung der Ameisensäure gebunden ist. Denn daß Kohlenoxyd nur unter Energiezufuhr Wasser anlagert, zeigt die in der Flamme nachgewiesene Bildung von Ameisensäure, verglichen mit dem Unvermögen, Wasser etwa beim Durchleiten zu Ameisensäure anzulagern. Jedenfalls erscheint dies wahrscheinlicher, als mit Traube eine Wasser-

²⁵⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 54, 2353 [1921].

²⁶⁾ Ebenda 55, 573, 1265 [1922]; ebenda 57, 1969 [1924].

²⁷⁾ Ebenda 53, 2192 [1920]. ²⁸⁾ Ebenda 59, 1180 [1926].

²⁹⁾ LEBIGS Ann. 445, 181 [1925].

³⁰⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 58, 1001 [1925].

³¹⁾ Biochem. Ztschr. 157, 425.

³²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 3327 [1913]; ebenda 47, 2085 [1914].

³³⁾ Ebenda 58, 2773 [1925]. ³⁴⁾ Ebenda 59, 1180 [1926].

zerlegung durch die vereinigten Affinitäten des Kohlenoxyds zum Sauerstoff, des Palladiums zum Wasserstoff des Wassers, anzunehmen. Die einheitliche Erklärung der beiden Vorgänge in der Flamme und am Kontakt wird man nicht ohne große Not aufgeben.

Die Bedeutung der Dehydrierungstheorie liegt vor allem auf dem Gebiet der Oxydation in der Zelle. Hier will sie an die Stelle der enzymatischen Sauerstoffaktivierung die Aktivierung des Wasserstoffes setzen. Der Wasserstoff kann dann von den ver-

schiedenen Acceptoren, zu denen auch der Sauerstoff gehört, aufgenommen werden.

Gültigkeit für alle Oxydationsreaktionen kann und will die Dehydrierungstheorie natürlich nicht beanspruchen. Im Gegenteil ist es eines ihrer Verdienste, daß sie zur klaren Erfassung des unterschiedlichen Wesens der mannigfaltigen Oxydationsreaktionen geführt hat, mag die Zugehörigkeit dieser oder jener Reaktion zur einen oder anderen Gruppe auch einstweilen umstritten sein. [A. 67.]

Beitrag zur Frage der Gesundheitsschädigung durch antimonhaltiges Email.

VON FERDINAND FLURY.

Pharmakologisches Institut der Universität Würzburg.

(Eingeg. 8. Juli 1927.)

Die Frage nach der gesundheitsschädigenden Wirkung des Antimons, ein altes Problem der Gewerbehygiene, ist in den letzten Jahren wieder aktuell geworden. Als Ersatz des Zinnoxys werden seit längerer Zeit in der Emailindustrie Antimonoxyde und ähnliche Verbindungen als Trübungsmittel verwendet. Über ihre Zulässigkeit vom gesundheitlichen Standpunkt ist bis jetzt noch keine einheitliche Auffassung vorhanden. Auf der einen Seite werden die unlöslichen Verbindungen des fünfwertigen Antimons als durchaus harmlos bezeichnet, während von anderer Seite unter Hinweis auf die toxikologische Verwandtschaft des Antimons mit dem Arsen jede Verwendung von Antimon für die Herstellung von Kochgeschirr als unzulässig abgelehnt wird. Bis heute scheinen irgendwelche Gesundheitsschädigungen durch die Benutzung solcher mit antimonhaltigem Email versehenen Gefäße in der Tat nicht beobachtet worden zu sein, so daß die erst-

organischen Fruchtsäuren und sauren Speisen behandelt wurden.

Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist:

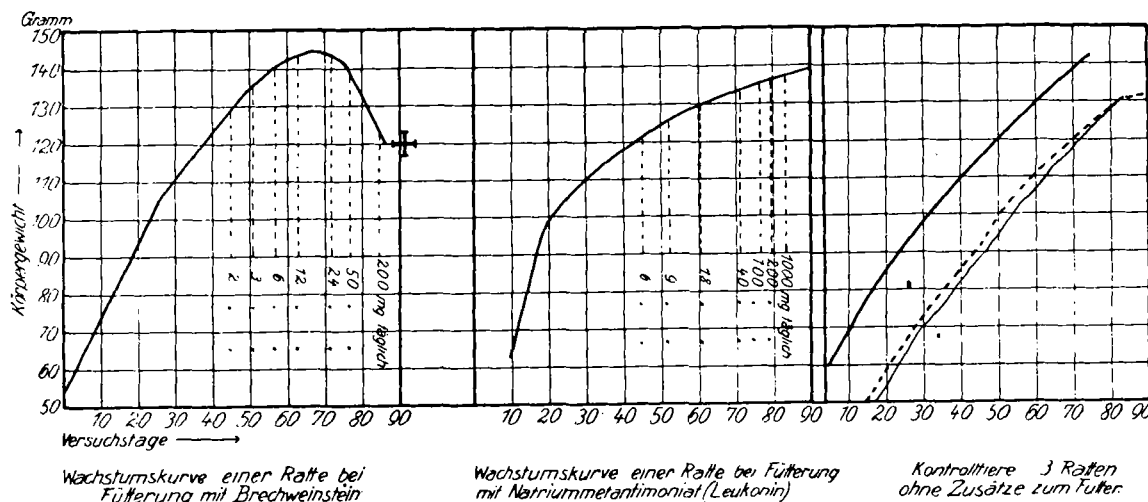
1. Das fünfwertige Antimon kann bei der technischen Verarbeitung in dreiwertiges übergehen.

2. Antimonhaltige Emailen geben beim Kochen mit sauren Speisen, ebenso wie mit Weinsäure, lösliche Verbindungen des drei- und fünfwertigen Antimons ab.

Da hier auf die chemischen Probleme nicht eingegangen werden kann, soll nur die medizinische Seite ins Auge gefaßt werden.

Im folgenden werden die Ergebnisse einiger Versuchsreihen mitgeteilt, die im Anschlusse an frühere Untersuchungen über Arsen- und Antimonverbindungen³⁾ ausgeführt wurden.

Die Erkenntnis, daß die Giftigkeit gewisser organischer Antimonverbindungen in hohem Maße abhängig ist u. a. von der Bindungsform des Antimons, seiner



genannte Auffassung gerechtfertigt wäre. Nun sind aber durch Untersuchungen der letzten Zeit gewisse Gesichtspunkte aufgetaucht, die eine erneute Stellungnahme zur genannten Frage dringend erfordern.

Pick¹⁾ hat sich mit Reduktionsvorgängen beschäftigt, die beim Schmelzen von Emailen, die von vornherein sicher nur fünfwertiges Antimon enthalten, eintreten können. Seine Versuche wurden von Haupt und Popp²⁾ einer Nachprüfung unterzogen, im wesentlichen bestätigt und außerdem noch dadurch ergänzt, daß die betreffenden Antimonpräparate, die daraus hergestellten Schmelzen und emaillierten Geräte mit

Haftfestigkeit und der Abspaltbarkeit ionisierten Antimons, ließ die Prüfung löslicher und unlöslicher anorganischer Antimonverbindungen im Tierversuch wünschenswert erscheinen. Im Laufe der Versuche wurden auch einige Präparate untersucht, die von Interesse für den obengenannten Industriezweig sind. Es handelt sich um Antimontrioxyd, Antimonpentoxyd, Kaliumantimoniat und Natriummetantimoniat. Zum Vergleich damit wurde jeweils Brechweinstein unter denselben Versuchsbedingungen geprüft.

Da die pharmakologischen Untersuchungen im Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie ausführlich geschildert werden sollen, mag hier eine kurze Übersicht über die Art der Versuche und

¹⁾ H. Pick, Gutachten für den Emailierwerksverband 1923.

²⁾ H. Haupt u. G. Popp, Ztschr. angew. Chem. 40, 218 [1927].

³⁾ F. Flury, Lokal reizende Arsenverbindungen. Ztschr. ges. exp. Medizin 13, 523 u. 566 [1921].