

# ANGEWANDTE CHEMIE

45. Jahrgang, S. 185—200

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 103

27. Februar 1932, Nr. 9

## Biologie und Kohle.

Von Prof. Dr. FRANZ FISCHER,

Kaiser Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.

Vorgetragen auf der 3. internationalen Kohlenkonferenz in Pittsburgh vom 16. bis 21. November 1931.

(Eingeg. 8. Januar 1932.)

Zwischen Biologie und Kohle gibt es mehr Zusammenhänge, als es auf den ersten Blick zu geben scheint, und doch hat es lange Zeit gedauert, bis die Bedeutung der Biologie für die Entstehung der Kohle, für viele Vorgänge in der Kohle selbst und für die aus der Kohle gewinnbaren Produkte eingesehen wurde.

Man ist sich bereits seit einer Anzahl von Jahrzehnten darüber klar geworden, daß alle Kohlen, seien es Steinkohlen oder Braunkohlen, ebenso wie der Torf, vor langen Zeiten aus pflanzlicher Substanz entstanden sind, doch ein tieferer Einblick in dieses Gebiet ist erst jüngeren Datums. Der Umstand, daß bei den Pflanzen die Cellulose mengenmäßig alle anderen kohlenstoffhaltigen Verbindungen übertrifft, hat naturgemäß die Vorstellung aufkommen lassen, die Cellulose sei der charakteristische Ausgangsstoff für die Bildung der Kohle gewesen. Ohne sich darüber Gedanken zu machen, daß bei absterbenden Pflanzen sofort biologische Zersetzungssprozesse einsetzen und daß diese Prozesse die verschiedenen Bestandteile, aus denen Pflanzen aufgebaut sind, in ganz verschiedenem und selektivem Maße angreifen und teilweise zerstören, nahm man an, daß lediglich physikalisch-chemische Vorgänge von der Cellulose zur Kohle geführt hätten, ja, man hat sogar, ausgehend von der Zusammensetzung der Cellulose, chemische Formeln für die Kohle aufgestellt. Diese einseitige physikalisch-chemische Betrachtungsweise der Bildung der Kohle aus abgestorbenem pflanzlichen Material hat nicht beachtet, daß Pflanzen und Pflanzenteile, und zwar auch solche, von denen man es bisher gar nicht wußte, neben der Cellulose andere Stoffe, vor allem Lignin, enthalten, die hinsichtlich der chemischen Struktur von der Cellulose verschieden und hinsichtlich der biologischen Beständigkeit weitaus widerstandsfähiger gegen Zersetzungssprozesse sind als die Cellulose. Die Auffassung der Kohlebildung als physikalisch-chemischer Vorgang, bei dem überwiegend nur physikalische Faktoren wie Wärme und Druck eine Rolle spielen sollten, hat die Augen ihrer Anhängerschaft der Tatsache gegenüber verschlossen, daß die Bildung der Kohle unter allen Umständen zunächst mit einem biologischen Vorgang beginnt. Die abgestorbenen Pflanzenteile werden von Bakterien und auch von Pilzen befallen, welche in erster Linie die Kohlehydrate, also darunter die Cellulose, zerstören, aber die biologisch weniger leicht zerstörbaren Stoffe, z. B. Lignin, Harze und Wachse, übriglassen. Ob nun die biologische Zersetzung der Cellulose nach vorhergehender Verzuckerung oder direkt erfolgt, ob die Cellulose in organische Säuren oder Gase übergeht und ob ein Teil davon, nach Waksman<sup>1)</sup>, zur Vermehrung der nichtcellullosischen Bakterienmasse benutzt wird, ist zunächst gleichgültig, jedenfalls verschwindet sie in der Hauptsache. Wenn gelegentlich noch in Kohlen Reste von Cellulose nachgewiesen wer-

den können, so ist dies, wie ich schon vor Jahren ausgeführt habe, gar kein Beweis dafür, daß die Kohle aus Cellulose entstanden ist, sondern nur, daß durch irgend einen Zufall, den wir nicht kennen, auch einmal Cellulose der biologischen Zersetzung entgehen kann. Übrigens brauchen biologische und chemische Angreifbarkeit keineswegs parallel zu laufen. Manchen Reagenzien gegenüber ist Cellulose weniger widerstandsfähig als Lignin, anderen gegenüber liegen die Verhältnisse umgekehrt. Man braucht ja nur an das Verhalten gegen hochkonzentrierte Salzsäure einerseits und gegen Chlor andererseits zu denken.

Ich habe bisher ausgeführt, daß die Kohlebildung mit einem biologischen Vorgang, d. h. einer selektiven biologischen Zersetzung beginnt. Beweise hierfür liegen heute zahlreich vor. Lignin- und Cellulosebestimmungen ergeben in allen Fällen natürlicher Zersetzung von Pflanzenstoffen eine Anreicherung von Lignin und eine entsprechende Abnahme der Cellulose. Dies wurde auch bei Pflanzen und Pflanzenteilen festgestellt, wo von gegnerischer Seite, allerdings auf unbewiesenen Vermutungen aufbauend, die Anwesenheit von Lignin geleugnet worden war. Besonders für Hölzer und Teile von Holzgewächsen, die nach unbestritten Auffassung am meisten zur Bildung der Humuskohle beigetragen haben, konnte Schritt für Schritt der Abbau der Cellulose verfolgt werden. Auch die Untersuchungen fossiler in Torf und Braunkohlenlagern gefundener Hölzer bestätigten unsere Auffassung und die Richtigkeit der immer wieder namentlich von Geologen angefochtenen Lignintheorie. Daß selbst in sauren Mooren, die man vielfach als frei von cellulosezerlegenden Bakterien hervorgehoben hat, eine Cellulosezersetzung stattfinden kann, sei der Vollständigkeit halber erwähnt. Die sogenannten Moorsäuren können in den langen zur Verfügung stehenden Zeiträumen trotz ihrer geringen Konzentration Cellulose hydrolyseren, und entstandener Zucker kann dann von vielen Mikroorganismen verbraucht werden. Näheres hierüber mag man in den neuesten Veröffentlichungen von Lieske und Winzer nachlesen<sup>2)</sup>.

Ob bei der eigentlichen Inkohlung, d. h. bei dem Übergang der übriggebliebenen Bestandteile, wie Lignin, Harze, Wachse usw., in die eigentliche Kohle ebenfalls noch biologische Faktoren wirksam sind, und ob zur Bildung der eigentlichen Kohle nach der biologischen Vorbereitung der Ausgangsstoffe Wärme und Druck überhaupt noch notwendig sind, ist noch ungewiß. Nach den Untersuchungen von Taylor<sup>3)</sup> könnte man darüber immerhin im Zweifel sein. Allerdings findet man in den Taylor'schen Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Natur der Deckschichten auf die biologische Vorbereitung der Kohlebildung keinen strikten Beweis dafür, daß die von ihm erhaltenen Produkte bereits identisch mit fertiger Kohle sind.

<sup>1)</sup> S. Waksman, Der gegenwärtige Stand der Bodenmikrobiologie und ihre Anwendung auf Bodenfruchtbarkeit und Pflanzenwachstum, Berlin 1930.

<sup>2)</sup> R. Lieske u. K. Winzer, Brennstoff-Chem. 12, 205 [1931].

<sup>3)</sup> Taylor, Fuel 6, 359 [1927]; 7, 230 [1928].

Im verflossenen Jahr ist von Berl<sup>1)</sup> von neuem versucht worden, abermals unter vollständiger Vernachlässigung der biologischen Vorgänge, einen Beweis für die Cellulose als Ausgangsstoff der Kohle zu führen. Es wurde nämlich gefunden, daß man durch Erhitzen von Cellulose mit Wasser unter Druck bei Gegenwart von etwas Alkali kohlige Substanzen erhalten konnte, die beim Verkoken bis zu einem gewissen Grade die Eigenschaft des Backens zeigten. Untersucht man jedoch die kohlgelben Substanzen hinsichtlich der Reaktionen, welche für Steinkohle und für Braunkohle bekannt sind, so zeigt sich, daß sie mit keiner von beiden etwas zu tun haben. Dies ist nicht nur von meinen Mitarbeitern und mir<sup>2)</sup> gefunden, sondern auch von einer anderen Seite bestätigt worden, welche Gelegenheit hatte, die angeblichen synthetischen Steinkohlen zu untersuchen. Übrigens kann man noch von vielen anderen Stoffen aus, die als Ausgangsprodukt für Kohle nicht in Frage kommen, durch Erhitzen zu backenden kohlgelben Substanzen gelangen, und selbst, wenn ein Produkt erhalten würde, das mit natürlichen Kohlen identisch wäre, so wäre damit noch kein Beweis erbracht, daß die Natur von dem gleichen Ausgangsstoff ausgegangen ist.

Mit der Zeit, wenn auch anscheinend unter großen Widerständen, wird sich der einfache Gedanke, daß nur die biologisch resistenten Teile der absterbenden Pflanzen als Material für die Kohle in Frage kommen, durchsetzen. Daß nicht nur Lignin allein, sondern je nach der Kohlenart auch noch verschiedene andere biologisch resistente Bestandteile, auch von anderer als pflanzlicher Herkunft und auch durch biologische Zersetzungsprozesse neu gebildete Stoffe zum Aufbau der Kohle beitragen, ist selbstverständlich, und hierdurch wird auch, ganz abgesehen von dem Grade der Inkohlung, die Mannigfaltigkeit der Kohlenarten ermöglicht. Unter diesen Begleitern des Lignins, nicht im Lignin selbst, sind die Stoffe zu sehen, welche für den Stickstoff- und den Schwefelgehalt sowie für die Backfähigkeit verantwortlich sind.

Die Beziehungen zwischen Biologie und Kohle sind jedoch auch nach der Bildung der Kohle keineswegs abgebrochen. Vom Torf wußte man schon lange, daß er selbst in großen Tiefen, beispielsweise bis zu 9 m, noch lebende Bakterien enthält. Hierüber liegen Untersuchungen von Reinhard Thiessen<sup>3)</sup> vor. Schon vor längerer Zeit wurden von Galle<sup>4)</sup> und später von Schröder<sup>5)</sup> Bakterien in Steinkohlen nachgewiesen. In unserem Institut wurde von R. Lieske und Mitarbeitern<sup>6)</sup> gezeigt, daß nicht nur in den in geringer Tiefe lagernden Braunkohlen, sondern auch in Steinkohlen selbst in Tiefen bis zu 1000 m lebende Bakterien enthalten sind. Es handelt sich nach deren Angaben, beispielsweise bei der Braunkohle, um eine ganz bestimmte Gattung, nämlich um die Fluoreszenzgruppe. Daß diese Bakterien nicht etwa nachträglich bei der Probeentnahme in die Kohle hineingelangt sein können, geht daraus hervor, daß eben eine einzelne Gattung vorliegt, während in der ungebundenen Luft außerdem noch ganz andere Bakterien vorhanden waren. Ob diese in den Kohlen befindlichen Bakterien nun an einer weiteren Veränderung der Kohle

arbeiten, ist nicht ohne weiteres zu sagen. Wenn sie aber leben, müssen sie einen Stoffwechsel haben und ihre Energie aus irgendwelchen Vorgängen beziehen. Aber da sie nur in geringen Mengen vorhanden sind, so wäre es denkbar, daß sie trotz der langen Zeiträume doch nicht von wesentlicher Bedeutung und daß sie im Falle der Steinkohle unschuldig an der Produktion von Methan und damit an den schlagenden Wettern sind. Unzweifelhaft leben die Bakterien in den Kohlen bei Abschluß jeglichen Sauerstoffs; es handelt sich also um anaerobes Wachstum. Durch besondere Versuche wurde übrigens bei uns festgestellt, daß die in den Kohlen gefundenen Bakterien keine pathogenen Eigenschaften haben, also keine Krankheitserreger sind.

Vor einigen Jahren haben wir während eines feuchten, warmen Sommers die Beobachtung gemacht, daß in den Laboratoriumsräumen auf rheinischen Braunkohlen bei Gegenwart von Luft ein aerobes Pilzwachstum entstand, und zwar handelt es sich um Kulturen, die äußerlich den Eindruck von Schimmelpilzen machten und sich bei näherer Betrachtung als Penicilliumarten erwiesen<sup>10)</sup>. Dieses Pilzwachstum kam aber nach einigen Wochen zum Stillstand, so daß man annehmen muß, daß nicht die Hauptsubstanz dieser Kohlen, sondern geringere Mengen von Nebenbestandteilen den Nährboden für diese Pilze gebildet hatten.

Mit der Beobachtung über das Wachstum von Pilzen auf Kohle bei Gegenwart von Luft haben wir bereits einen Fall des biologischen Angriffs auf Kohle durch aerobe Vorgänge. Solche Vorgänge haben wir in größerem Umfange untersucht, und zwar bei Gegenwart von verschiedenen aus Kohle isolierten Bakterien. In diesen Fällen ließ sich die Bildung von Kohlensäure nachweisen. Daß es sich wirklich um biologische Oxydation und nicht nur um einfache chemische Einwirkung des Sauerstoffs handelte, wurde durch Vergleichsversuche gezeigt. Wenn vorher durch Wärme sterilisiert wurde, dann blieb die Kohlensäurebildung gering bzw. aus. Daß in Gegenwart von Luft stattfindende biologische Einwirkungen auf Kohle die Ursache der Selbstentzündung sein könnten, möchte ich nicht behaupten, wohl können sie gelegentlich dazu beitragen. Sicherlich wird aber die Selbstentzündungsfähigkeit von Kohle begünstigt, wenn durch anaerobe biologische Vorgänge zunächst starke Reduktionswirkungen ausgeübt werden und Reduktionsprodukte entstehen, die dann nachher bei Berührung mit Luft den Sauerstoff gierig aufnehmen.

Daß nicht nur die biologische Oxydation von Kohlen, sondern auch von Kohlenwasserstoffen möglich ist, weiß man schon seit längerer Zeit. Es ist bekannt und auch durch unsere Untersuchungen bestätigt worden, daß die biologische Oxydation von Methan zu Kohlensäure und Wasser führt<sup>11)</sup>. Eine hierfür besonders geeignete Bakterienart ist die *des bacillus methanicus*. Ob bei dieser biologischen Oxydation Zwischenprodukte entstehen und ob dieselben abgefangen werden können, steht noch nicht fest. Interessante Ergebnisse haben die Untersuchungen von Tausz<sup>12)</sup> über die biologische Oxydation der im Erdöl vorkommenden Kohlenwasserstoffe ergeben. Er hat festgestellt, daß in einem Gemisch von höheren Paraffinkohlenwasserstoffen und Naphthenen von den Bakterien vor allem die ersten zerstört werden. Dieses selektive Verhalten von Bakterien gegen aliphatische und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe erinnert übrigens wieder

<sup>1)</sup> E. Berl, Schmidt u. Koch, Ztschr. angew. Chem. 43, 1018 [1930].

<sup>2)</sup> W. Fuchs u. O. Horn, ebenda 44, 180 [1931]. — O. Horn u. H. Sustmann, Brennstoff-Chem. 12, 409 [1931].

<sup>3)</sup> R. Thiessen, Ind. Engin. Chem., Anal. Ed. 1, 216 [1929].

<sup>4)</sup> E. Galle, Ztsrl. Bakter. Parasitenk. (II) 28, 461 [1910].

<sup>5)</sup> H. Schröder, ebenda (II) 41, 460 [1914].

<sup>6)</sup> R. Lieske u. E. Hofmann, Brennstoff-Chem. 9, 174, 282 [1928]. — Ztsrl. Bakter. Parasitenk. (II) 77, 305 [1928].

<sup>10)</sup> Franz Fischer u. W. Fuchs, Brennstoff-Chem. 8, 231, 293 [1927].

<sup>11)</sup> Ztsrl. Bakter. Parasitenk. (II) 15, 513 [1905].

<sup>12)</sup> Tausz u. Peter, ebenda (II) 49, 497 [1919].

an die Lignintheorie. Auch dort werden die Verbindungen, welche aromatische Ringe enthalten, wie das Lignin, biologisch viel schwerer angegriffen als die aliphatische Cellulose.

Die biologische Oxydation von Kohlenoxyd gelingt mit dem bacillus oligocarbophilus und führt naturgemäß zu Kohlensäure.

Nachdem ich nun im vorhergehenden zunächst die biologischen Vorgänge bei der Kohlenbildung im allgemeinen, dann die anaeroben und dann die aeroben in und auf der fertigen Kohle besprochen habe, gab ich einen Überblick über biologische Oxydationsvorgänge von Kohle, Kohlenwasserstoffen und von Kohlenoxyd.

Ich wende mich nunmehr dem umgekehrten Vorgang zu, nämlich der biologischen Hydrierung. Ob in der Kohle selbst während ihres Entwicklungsganges biologische Hydrierung eintritt, ist fraglich. Zunächst fehlt es natürlich an dem dazu notwendigen Wasserstoff, aber es wäre denkbar, daß unter dem Einfluß von Mikroorganismen insofern Hydrierungsvorgänge stattfinden, als nur gewisse Bestandteile hydriert werden, dafür aber andere eine Oxydation erleiden. Während aber eine wirkliche biologische Hydrierung innerhalb der Kohle höchstens als möglich bezeichnet werden darf, sind biologische Reduktionsprozesse, wie ich schon an anderer Stelle ausgeführt habe, mit Sicherheit anzunehmen. Aber im Laboratorium scheint es eher möglich, den Nachweis einer biologischen Hydrierung zu führen. Wenn man beispielsweise Braunkohle mit Nährlösung übergießt, dazu Bakterien gibt und über das Ganze Wasserstoff schichtet, so beobachtet man im Laufe einer Reihe von Tagen, daß der Wasserstoff teilweise in Methan übergegangen ist. Weil die Bildung von Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff ein exothermer Vorgang ist, so besteht also die Möglichkeit für die Bakterien, aus der Durchführung dieses Vorganges Energie zu gewinnen.

Über die Möglichkeit, Kohlensäure auf biologischem Wege zu Methan zu hydrieren, ist in weiten Kreisen bis heute noch wenig bekannt. Und doch ist diese Tatsache schon im Jahre 1910 von Söhngen<sup>13)</sup> festgestellt worden. Söhngen mischte Kohlensäure mit Wasserstoff im Verhältnis 1 : 4 und brachte das Gemisch unter Ausschluß von Luft mit Grabenschlamm Bakterien in Gegenwart von Nährlösung in Berührung. Dabei zeigte sich, daß das Volumen sich verminderte, und die Analyse des übrigbleibenden Gases ergab die Bildung von Methan. Daß die biologische Hydrierung der Kohlensäure direkt zu Methan führt, ohne daß Zwischenprodukte auftreten und ohne, daß solche gefaßt werden können, war nicht wahrscheinlich. Allerdings konnte diese Frage nicht entschieden werden, solange die Bakterien in Form von Grabenschlamm oder Emscherschlamm mit seinen vielerlei organischen Begleitstoffen zur Verwendung gelangten. Aber nachdem in unserem Institut durch Heranzüchtung von Reinkulturen und in Abwesenheit anderer organischer Materialien die biologische Hydrierung der Kohlensäure ebenfalls gelang, zeigte es sich, daß als Zwischenprodukt Essigsäure<sup>14)</sup> auftrat. Ihre Menge ist so beträchtlich, daß kein Zweifel ist, daß wenigstens ein Teil der biologischen Hydrierung sich auf dem Wege über die Essigsäure vollzieht. Um von den rein wissenschaftlichen Mitteilungen, die ich hier mache, zur Abwechslung einmal einen Blick in die Praxis zu geben, sei bemerkt, daß es nicht unmöglich erscheint, durch Ausgestaltung

dieser Beobachtungen eines Tages technisch aus Wasser-gas, also ausgehend von der Vergasung der Kohle oder des Kokses, auf biologischem Wege Essigsäure und wahrscheinlich auch noch andere Produkte herzustellen.

Während die biologische Hydrierung von Kohlensäure schon länger bekannt und nur das nähere Studium dieses Prozesses neueren Datums ist, datieren unsere Kenntnisse über die biologische Hydrierung des Kohlenoxyds erst aus den letzten Jahren. Wenn es auch wenig wahrscheinlich war, daß es Bakterien geben würde, welche die Fähigkeit haben, in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu leben, so habe ich doch eine Prüfung dieser Möglichkeit veranlaßt, da man ein fast unbeschränktes Zutrauen zu den chemischen Fähigkeiten dieser Mikrochemiker, der Bakterien, haben darf. Und in der Tat, sie ließen uns nicht im Stich. Unter den vielgestaltigen Bakterien aus dem sogenannten Emscherschlamm befanden sich offenbar auch solche, die das Unwahrscheinliche vollbrachten. Ein Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff verminderte über kleinen Mengen von Emscherschlamm allmählich sein Volumen, und schließlich zeigte sich bei ausreichendem Wasserstoffüberschuß, daß das Kohlenoxyd quantitativ verschwand und durch Methan ersetzt war<sup>15)</sup>. Ich habe natürlich auch Versuche anstellen lassen, um Bedingungen zu finden, unter denen aus Kohlenoxyd nicht Methan, sondern seine höheren Homologen sich bilden könnten, also um zu einer biologischen Bildung beispielsweise von Benzin aus Kohlenoxyd und Wasserstoff zu gelangen. In letzterer Beziehung haben wir aber bisher noch keinen Erfolg gehabt.

Aber eine andere praktische Anwendungsmöglichkeit für die biologische Hydrierung des Kohlenoxyds hat sich alsbald ergeben<sup>16)</sup>. Es ist auf diesem Wege möglich, Leuchtgas biologisch von Kohlenoxyd zu befreien, das Leuchtgas also zu entgiften. Beim Übergang des Kohlenoxyds in Methan findet, wie aus der Gleichung



ersichtlich, eine beträchtliche Verringerung des Volumens statt. Für 1 Volumen Kohlenoxyd, welches in Methan übergeht, verschwinden 3 Volumina Wasserstoff. Enthält ein Gas 5 Volumina Kohlenoxyd, so verringert sich durch die Hydrierung des Kohlenoxyds das Volumen um 15%. Das Kubikmeter des neuen Gases ist natürlich heizkräftiger als das Kubikmeter des alten, da an Stelle des Heizwertes des Kohlenoxds nunmehr der Heizwert des entstandenen Methans zur Verfügung steht. Für die Einführung dieses Verfahrens in die Praxis sind diese Verhältnisse zu beachten, und außerdem spielt dabei auch die Geschwindigkeit eine Rolle, mit der die biologische Hydrierung des Kohlenoxyds stattfindet. Nach meiner Meinung ist sie einstweilen noch nicht groß genug, aber es ist ja nicht ausgeschlossen, daß sich jemand findet, der es fertigbringt, auch im Reiche der Bakterien das Arbeitstempo in moderner Weise zu beschleunigen.

Versuche in kleinem Maßstabe sowohl bei ruhenden Gasen als auch in kontinuierlichem Betrieb haben, insbesondere bei geringer Erwärmung, quantitativen Verbrauch des Kohlenoxyds ergeben. Versuche in technischem Maßstabe sind in Verbindung mit einem Gaswerk vor einigen Monaten begonnen worden.

Während für diese technischen Versuche Bakterien in Form von Emscherschlamm genügten, war es not-

<sup>13)</sup> R. Lieske u. E. Hofmann, Brennstoff-Chem. 11, 208 [1930].

<sup>14)</sup> Franz Fischer, R. Lieske u. K. Winzer, Biologische Gasreaktionen, I. Biochem. Ztschr. 236, 247 [1931]. — II. ebenda, im Erscheinen.

wendig, zur näheren Erforschung des Vorganges Reinkulturen von Bakterien zu gewinnen, um alle übrigen organischen Substanzen, welche zu Täuschungen Anlaß geben konnten, auszuschließen. Nach längeren Versuchen gelang dies meinen Mitarbeitern<sup>17)</sup>. Sie fanden geeignete anorganische Substrate, auf denen die Bakterien gedichen. Die für die Reaktion geeigneten Bakterien erwiesen sich als grampositive lange Stäbchen ohne Sporen und Geißeln. Im übrigen zeigte sich, daß auch gewisse thermophile Bakterien die gleiche Reaktion zu bewerkstelligen vermögen. Bei einer großen Zahl von Versuchen, die in Glaskolben in Verbindung mit Quecksilbermanometern ausgeführt wurden, bestätigte sich immer wieder schließlich die Abnahme des Volumens und der Übergang des Kohlenoxyds in Methan. Bei genauerem Zusehen wurde jedoch beobachtet, daß zu Beginn der Reaktion eine Volumausdehnung stattfindet, die naturgemäß nicht durch die Methanbildung erkläbar ist. Die Gasanalysen zeigten das Auftreten von Kohlensäure.

Der auf den ersten Blick so einfache Vorgang erwies sich bei genauerer Betrachtung immer verwickelter. Wenn ich den jetzigen Stand unserer Kenntnisse skizzieren will, so kann ich sagen, daß mindestens ein Teil der Reaktion in der Weise verläuft, daß durch die Bakterien aus Kohlenoxyd und Wasser in exothermer Reaktion Kohlensäure und Wasserstoff gebildet wird, ferner daß aus Kohlensäure und Wasserstoff, vielleicht unter Zwischenschaltung von Ameisensäure, die Essigsäure entsteht und aus letzterer schließlich das Methan. Das Studium dieser Zwischenreaktionen ist nicht nur wissenschaftlich, d. h. zur Vermehrung unseres Verständnisses für biologische Gasreaktionen überhaupt, sondern auch für praktische Zwecke nützlich, z. B. um zu erfahren, ob nicht aus Gemischen von Kohlenoxyd und Wasserstoff oder von Kohlensäure und Wasserstoff noch andere Produkte auf biologischem Wege gewonnen werden können als das Endprodukt Methan. Dabei kann es sich, wie ich schon ausgeführt habe, sowohl um andere Endprodukte als die jetzt schon beobachteten, als auch um noch andere Zwischenprodukte handeln.

Die Beziehungen zwischen der Kohle und der Biologie sind mit dem, was ich bisher berichtet habe und wobei die Kohle, die Kohlenwasserstoffe und die Oxyde des Kohlenstoffs gewissermaßen eine passive Rolle spielten, keineswegs abgeschlossen. In den Beziehungen zwischen Kohle und Biologie vermag die Kohle allem Anschein nach auch eine aktive Rolle zu spielen. Ein Fall dieser Art ist in der neueren Zeit etwas näher bekanntgeworden. Es handelt sich dabei um die Förderung des Pflanzenwachstums durch gewisse Kohlearten und Kohlepräparate. Daß ein solcher Effekt bei richtig gewählten Bedingungen auch in größerem Maßstabe herbeigeführt werden kann, ist schon vor einiger Zeit durch die Versuche von Kissel<sup>18)</sup> gezeigt worden. Aber auch in weit zurückliegender Vergangenheit findet man da und dort Behauptungen, daß eine Beschleunigung des Pflanzenwachstums durch Kohle zu erreichen ist.

In welcher Weise die Kohle wirkt, ist vorerst noch unklar. Daß etwa die Kohle als Kohlenstoffquelle für die Pflanzen wirken sollte, also gewissermaßen als Ersatz oder Unterstützung der natürlichen Assimilation der Kohlensäure aus der Luft, kommt höchstens in untergeordnetem Maße in Frage. Aber auch die andere Möglichkeit, daß etwa in der Kohle enthaltene mineralische

<sup>17)</sup> Franz Fischer, R. Lieske u. K. Winzer, Biochem. Ztschr. 236, 250 [1931].

<sup>18)</sup> R. Kissel, Trans. Fuel Conference, London 1928, Vol. 1, p. 80. — Brennstoff-Chem. 11, 257 [1930]; 12, 101, 245 [1931].

Bestandteile als mineralische Düngemittel wirksam wären, kann nicht als Erklärung dienen, denn solche Stoffe, selbst der Stickstoff, sind in der Kohle in viel zu geringer Menge vorhanden, um den Effekt zu erklären. Die geringe Menge von Braunkohle bzw. Braunkohlenpräparaten, die erforderlich sind, übt viel stärkere Wirkungen aus, als aus ihrem Gehalt an mineralischen Düngemitteln erklärbar wäre. Andererseits ist es bekannt und auch mehrfach hervorgehoben worden, daß beispielsweise Braunkohle selbst kein geeigneter Untergrund für Pflanzenwachstum ist, im Gegenteil, für sich allein wirkt sie wachstumshemmend.

Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich wohl folgendermaßen auf. Während Kohle, beispielsweise Braunkohle, für sich allein, also in hoher Konzentration, gewissermaßen wie ein Gift wirkt, spielt sie andererseits in geringer Dosis die Rolle eines Reizmittels. Diese Auffassung der Kohle als physiologisches Reizmittel wird von Lieske<sup>19)</sup> vertreten und bedeutet, wenn damit auch die Art der Reizwirkung noch nicht restlos geklärt ist, immerhin einen Fortschritt. Im übrigen ist ja eine ganze Anzahl anderer Substanzen bekannt, die als Reizmittel auf das Pflanzenwachstum wirken, ohne eigentliche Düngemittel zu sein. Mit Braunkohle, namentlich mit Humusäurepräparaten, die aus Braunkohle hergestellt sind, sind die wachstumsfördernden Wirkungen am genauesten studiert worden. Ein besonders günstiges Beispiel sei hier gegeben:

Tabaksämlinge (*Nicotiana rustica*) wurden zu je drei in Töpfen mit je 3 kg Erde gepflanzt. Als Dünger wurden neben Kali und Phosphat pro Topf 2 g Ammonnitrat gegeben, dazu in einen Topf 0,007 g und in einen zweiten 0,07 g gelöster Braunkohle. Die Erntegewichte betrugen im ersten Fall 55 g, im zweiten 92,3 g und im dritten 129,6 g.

Die Zunahme des Erntegewichtes betrug also durch einen sehr geringen Zusatz gelöster Braunkohle weit über 100%. Selbstverständlich lassen sich in der Praxis nur in Ausnahmefällen derartige Ertragssteigerungen erzielen, aber solche mit 30—50% sind schon jetzt recht häufig. Nach den bisherigen Versuchen unterliegt es deshalb keinem Zweifel, daß die Kohledüngung in absehbarer Zeit eine bedeutende Rolle spielen wird.

Im Zusammenhang mit der Tatsache, daß reine Kohle kein geeigneter Nährboden für pflanzliche Kulturen ist, daß andererseits die Zumischung von Kohle und Kohlepräparaten in geringer Dosis, zumal zu gewissen Böden, eine außerordentliche Förderung des Pflanzenwachstums hervorruft, mögen gewisse Vorgänge hier erwähnt werden, die in der Praxis eine große Rolle spielen und häufig zu Ersatzansprüchen der Landwirtschaft gegen die Kohlenindustrie führen. In Ersatzansprüchen, die sich z. B. gegen Fabriken von Braunkohlenbriketts richten, wird behauptet, daß der in der Umgebung der Fabrik auf den Feldern und an den Pflanzen sich niederschlagende Kohlenstaub die Ernten schädige. Nach dem Vorstehenden und auf Grund von Versuchen, die in unserem Institut z. B. mit Tabakpflanzen angestellt worden sind, die mit Absicht mit Braunkohlenstaub bestäubt worden waren<sup>20)</sup>, geht mit Sicherheit hervor, daß der auf den Pflanzen oder auf dem Ackerboden aus der Luft sich niederschlagende Kohlenstaub keinesfalls auf alle Fälle schädlich ist, im Gegenteil, er kann sogar unter Umständen nützlich sein. Ob er nun schädlich oder nützlich oder gleichgültig ist,

<sup>19)</sup> R. Lieske, Brennstoff-Chem. 12, 81, 426 [1931]. Vgl. auch diese Ztschr. 45, 121 [1932].

<sup>20)</sup> R. Lieske, Brennstoff-Chem. 12, 433 [1931].

hängt von der Art und der Menge des Kohlenstaubs, von der Art der Pflanzen und auch von der Art der Böden ab, und wahrscheinlich noch von einer ganzen Reihe anderer Faktoren.

Erst seit wenigen Jahren befaßt man sich damit, in die Beziehungen zwischen der Kohle und aus Kohle herstellbarer Produkte einerseits und der Biologie andererseits einzudringen, und schon findet man außer den wissenschaftlichen Beobachtungen verschiedene Anzeichen praktischer Verwertungsmöglichkeit. Entstanden ist das

Interesse für die Beziehungen zwischen Biologie und Kohle durch das Studium einer Frage, die nur scheinbar von wissenschaftlichem Interesse war, nämlich durch das Studium der Frage nach der Entstehung der Kohle. Die Erkenntnis von der großen Bedeutung, welche biologische Vorgänge dabei spielen, hat den Anreiz gegeben, die Beziehungen zwischen der Biologie und der Kohle weiter zu verfolgen. Da die Erforschung dieses Gebietes erst in den Anfängen steckt, so darf man noch manche wertvollen Ergebnisse erwarten.

[A. 3.]

## Moderne Probleme der Allergieforschung.

Von Professor Dr. KARL HANSEN, Heidelberg.

Vorgetragen in der Fachgruppe für medizinisch-pharmazeutische Chemie auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Wien am 28. Mai 1931.

(Eingeg. 19. Oktober 1931.)

(Fortsetzung u. Schluß aus Heft 8, S. 163.)

**I. Resorption:** Die experimentelle Anordnung ist gewöhnlich so, daß man das Antigen parenteral gibt und einen maximalen Effekt, den Schock, als Kennzeichen des gelungenen Versuches erstrebt. Im Vergleich mit den natürlichen Vorgängen sind beides Grenzfälle. Wir sehen, daß Menschen an Symptomen, die ihrer Art nach zur Allergie gehören, erkranken, daß diese Symptome aber meist nur Teilauswirkungen des maximalen Schocks darstellen.

Die Einverleibung des Antigens ist gewöhnlich nicht auf dem brüsken Wege der subkutanen oder intravenösen Injektion erfolgt, sondern unter natürlicher, oft verzögter Überwindung der resorbierenden Zellen, der Gewebsschranken. Wir fragen zunächst: kann das überhaupt und wie kann das geschehen, ohne daß bei diesen natürlichen Vorgängen der Resorption eine hinreichende Angleichung an die eigene Art des Organismus statt hat? Wir erörtern das am klarsten am Verdauungsvorgang, von dem wir wissen, daß im Darm eine fermentative Aufspaltung körperfremden Eiweißes bis zu kleinsten körperindifferenten Molekülen statt hat, und daß diese dann nach der Resorption zu körpereigenen Stoffen synthetisiert werden. Wenn das immer so wäre, könnte es z. B. eine nutritive oder alimentäre Allergie nicht geben. Wir wissen nun aber, daß recht viele Menschen auf den Genuß gewisser meist für dieselbe Person spezifischer Speisen mit Urticaria, Migräne, Asthma erkranken können. Von höchstem Interesse sind hier die Beobachtungen, welche für die enterale Aufnahme des Antigens schon in den ersten Jahren der Anaphylaxieforschung gemacht wurden. Rosenau und Anderson konnten Meerschweinchen gegen Pferdeserum sensibilisieren, wenn sie Pferdeserum, ja sogar Pferdefleisch versüßerten. Auch in den Versuchen von Maie gelang die enterale Präparierung bei Meerschweinchen gegen Hühnereiweiß und Pferdeserum vollständig. Man darf freilich nicht übersehen, daß es sich hier um einen mehr oder weniger abiotischen Versuch handelt. Arloing, Langeron, Spassitsch konnten aber dann in systematisch angelegten Versuchen den exakten Nachweis führen, daß bei gleichzeitiger Verfütterung von Substanzen, durch welche die Permeabilität der Darmleberschranke vergröbert wird, stets eine enterale Präparierung und Schockauslösung gelingt, mit anderen Worten, daß dann — wenn auch nur geringe — Mengen nicht völlig abgebauten Eiweißes in die Blutbahn übertreten. Solche präparierende Substanzen sind Galle, Alkohol, Saponin, unter Umständen Coffein u. a. Füttert man Meerschweinchen mit Kleie, Ochsengalle und artfremdem Eiweiß, so kann man nach

Ablauf der Inkubationszeit bei Verfütterung des gleichen Gemisches anaphylaktische Symptome auftreten sehen. Auch bei Verwendung peptonisierter Proteine verschiedener Herkunft (Casein, Fisch, Fleisch, Gemüse, Eiweiß) sind spezifische Sensibilisierungen zu erreichen.

Hierbei sind nun von außerordentlicher Wichtigkeit die einschränkenden Beobachtungen, daß die verschiedenen peptonisierten Proteine, je nach ihrer Herkunft, verschieden stark sensibilisieren. So z. B. Krebs, Casein, Pferdeserum stärker als die anderen.

Gleichzeitig beobachtet man hierbei eine gewisse Durchbrechung des Spezifitätsprinzips, derart, daß die Peptone von stärkerer Sensibilisierungskraft auch bei solchen Tieren Schocksymptome auslösen, die mit anderen Peptonen sensibilisiert worden waren. So z. B. Schock bei einem alimentär mit Miesmuschel sensibilisierten Tier durch Verfütterung von peptonisiertem Krebseiweiß (Choc croisé).

Die Versuche gelten aber nicht nur für die unter normalen Bedingungen von diesen Tieren ja gar nicht aufgenommenen Eiweißarten, sondern auch für Pflanzeneiweiße, die ebenfalls den mit Galle zubereiteten Darm durchdringen und zu digestiven Schocksymptomen führen können.

Diese Versuche, die auch beim Menschen durchgeführt werden können, ermöglichen das Verständnis der nutritiven Allergiereaktionen, die wir aus der Klinik sehr genau kennen, die aber freilich meist übersehen werden. Ein Fall, der z. B. 40 Tage nach Seruminkjection im unmittelbaren Anschluß an den Genuss von Pferdefleisch mit Quinckeödem erkrankte, sowie jene wiederholt bestätigte Beobachtung über die ungewöhnliche Häufigkeit von Serumreaktionen bei Völkern (Tartaren), die sich wesentlich von Pferdefleisch und Pferdemilch nähren, seien als Extreme hier genannt.

Wie sehr hier neben der nutritiven Präparierung bzw. Auslösbarkeit noch das Prinzip der strengen Spezifität verloren geht, ist uns besonders wichtig im Hinblick auf jene klinisch bekannten und bevorzugten enteralen Allergien, wie z. B. gerade Krebseiweiß. Die Einschränkung des Spezifitätsprinzips gilt aber experimentell wie klinisch hauptsächlich bei der digestiven Aufnahme der Antigene. Die Bereitschaft des Darms, solches nicht völlig zu Aminosäuren abgebautes Eiweiß durchzulassen, scheint bei Kindern fast physiologisch zu sein. Dafür spricht einmal die Häufigkeit der nutritiven Allergien im Kindesalter (nutritives Ekzem, nutritives Asthma) sowie die wichtige Beobachtung Moros über den in vitro geführten Nachweis von Milchartikörpern im Serum von Kindern auch in jenen Fällen, in denen