

XVI.

Aus dem Pharmakologischen Institut der kgl. Universität Palermo.
(Direktor: Prof. V. Cervello.)

Über das Oxydationsvermögen einiger Schwermetalle.

Von

Dr. Carlo Cervello, Assistent, und stud. med. Corrado Varvaro.

Untersuchungen V. Cervellos¹⁾ führten zu der Annahme, daß die fundamentale Wirkung des Eisens wahrscheinlich in einer Reizung bestehe, welche dieses Metall auf die intraorganischen Oxydationsvorgänge und besonders auf die blutbildenden Organe ausübt. Diese Vorstellung entsprang aus der Tatsache, daß andere Schwermetalle auch mit hämatogenem Vermögen ausgerüstet sind, und die oxydierende Wirkung eine allen gemeinsame Eigenschaft ist.

Diese Versuche, welche nur angedeutet wurden, gaben uns Gelegenheit, den Gegenstand zwecks eingehender Untersuchung dieser Oxydationswirkung der Schwermetalle sowohl im einfach anorganischen Zustand wie in Verbindung mit Eiweiß wieder aufzunehmen. Überdies sollten dabei einige physikalisch-chemische Eigenschaften letzterer Verbindung studiert werden.

In dieser ersten Mitteilung möchten wir über die Resultate unserer Untersuchungen über das Verhalten der organischen Salze einiger Schwermetalle gegenüber oxydierbaren Substanzen berichten.

Untersucht wurden Eisenchlorid, Kupferchlorid, Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und Manganchlorür, welche wir in äquimolekulären Lö-

1) V. Cervello, Sulla teoria di azione del ferro e dei metalli pesanti. Arch. f. exp. Path. u. Pharm. Supplement 1908.

sungen verwendeten, indem z. B. die des Quecksilberchlorids 2,705 Proz. betrug.

Als oxydierbare Substanz wählten wir in einer ersten Versuchsreihe das Indigweiß, welches bekanntlich durch seinen Farbumschlag in Blau sofort von der erfolgten Oxydation Aufschluß gibt. Erhalten wurde das Indigweiß durch Reduktion des Indigkarmins mit Zinkstaub und Salz- oder Schwefelsäure.

In Reagensglasversuchen beobachteten wir, daß die Indigweißlösung, während sie sich mit einem einzigen Tropfen der erwähnten Lösungen der Eisen-, Kupfer- und Quecksilberchloride intensiv blau färbt, dagegen nur eine ganz geringe Färbung erst mit großen Quantitäten Zinkchlorid annimmt und mit Manganchlorür ganz unverändert bleibt, auch wenn dasselbe in beträchtlichen Mengen und in festem Zustand zugesetzt wird.

Überdies beobachteten wir:

1. daß nach erfolgter Oxydation die von uns benutzten Eisen-, Kupfer- und Quecksilberchloride konstant zu den entsprechenden niederen Salzen reduziert werden. Die Reduktion ist eine vollständige bei den von uns verwendeten kleinen Mengen von Metallsalzen. In der Tat verschwinden sämtliche Reaktionen des höheren Chlorids;

2. daß die Oxydation des Indigos weniger intensiv ausfällt, wenn sowohl die Indigo- wie die Metallechloridlösungen, die man einwirken läßt, mit luftfreiem Wasser hergestellt sind, und noch geringer, wenn überdies die Lösungen in einer Kohlensäure- oder Wasserstoffatmosphäre in Kontakt gebracht werden.

In einer zweiten Reihe von Untersuchungen verwendeten wir als oxydable Substanz das Pyrogallol in 1 proz. wässriger Lösung, welches sich durch die braune Färbung, die es bei Aufnahme von Sauerstoff zeigt, ebenfalls gut für unseren Zweck eignet. Wie bei den Untersuchungen am Indigo operierten wir in Reagensgläsern, in die wir 5 ccm der genannten Pyrogallollösung und je 5 Tropfen der Salzlösungen gaben, mit Ausnahme des Eisenchlorids, welches wir in dieser Versuchsreihe nicht verwendeten, da bekanntlich dieses Salz die Pyrogallollösung rot färbt, und von dieser Färbung wie überhaupt von all denjenigen, welche die Phenole mit dem Eisenchlorid aufweisen, noch keine Erklärung gegeben werden konnte.

Unter den genannten Bedingungen ruft das Kupferchlorid anfangs nur eine leichte Schwärzung der Pyrogallollösung hervor, dagegen wird mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid und Manganchlorür keinerlei wahrnehmbare Erscheinung beobachtet. Nach 24 Stunden bemerkt

man, daß in dem das Kupferchlorid enthaltenden Röhrchen das Pyrogallol eine olivenbraune Farbe angenommen hat und sich auf dem Boden ein schwärzliches Präzipitat befindet. Das Pyrogallol dagegen, das mit Zinkchlorid und Manganchlorür in Kontakt gebracht worden ist, zeigt sich dunkelgelb gefärbt, genau wie die, nur die Pyrogallollösung enthaltend Vergleichsröhre. Den gleichen Färbungstypus zeigt das Pyrogallol des Röhrchens, zu dem Quecksilberchlorid zugesetzt ist; überdies befindet sich auf dem Boden dieses Röhrchens eine dünne Schicht eines äußerst feinen weißen Pulvers, welches sämtliche Reaktionen der Quecksilberoxydalsalze gibt (Kalomel).

Zu bemerken ist, daß, wie bei dem Indigweiß, die Oxydation des Pyrogallols durch die Metallchloride in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrom und bei Verwendung von Lösungen in luftfreiem Wasser eine sehr beschränkte ist.

Aus den beiden mitgeteilten Versuchsreihen ergeben sich somit folgende Tatsachen:

1. Oxydation des Indigos und Pyrogallols in Gegenwart sämtlicher von uns verwendeter Metallchloride mit Ausnahme des Manganchlorürs. In bezug auf die Intensität und Schnelligkeit dieser Oxydationen durch die verwendeten Metalle ergibt sich in steigender Ordnung folgende Stufenfolge: Eisen, Kupfer, Quecksilber, Zink.

2. Beim Kontakt mit Indigo oder Pyrogallol, Reduktion des Eisen-, Kupfer- und Quecksilberchlorids auf die niedere Oxydationsstufe.

3. Geringere Intensität der Erscheinung bei vollständigem oder fast vollständigem Luftausschluß.

Letztere Erscheinung, welche die wichtige Rolle anzeigt, die bei diesen Oxydationsvorgängen dem atmosphärischen Sauerstoff zukommen muß, könnte zunächst auf den Gedanken führen, daß die Metalle, mit denen wir experimentiert haben, bei dem von uns untersuchten Phänomen als Sauerstoffträger in dem Sinne von Trillat, Bertrand, Stassano und einigen anderen wirkten. Uns scheint es jedoch, daß die Schwermetalle, wenigstens die von uns verwendeten, nicht diese Aufgabe allein bei den Oxydationen, die sie hervorrufen, haben, sondern daß sie an der Erzeugung des Phänomens näher beteiligt sind.

Haben wir doch beobachten können, daß, während Indigo oder Pyrogallol oxidiert werden, die Metallchloride, in deren Anwesenheit

die Oxydation erfolgt, konstant reduziert werden, was nicht der Fall sein dürfte, wenn sie ausschließlich als Sauerstoffträger wirkten. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß von den von uns verwendeten Metallchloriden diejenigen nicht zu Oxydation Anlaß gegeben haben, welche nicht gleichzeitig reduziert worden sind, da sie nicht reduziert werden konnten, nämlich das Zinkchlorid und das Manganchlorür (das Zink gibt nur eine Reihe von Salzen und von den Chlorverbindungen des Mangans verwendeten wir die niedere, da die Manganisalze schwer in reinem Zustand erhalten werden können). Bei dem studierten Phänomen ist somit ein enger Zusammenhang zwischen Oxydation des Pyrogallols und Indigos und Reduktion der Metallchloride vorhanden, welcher für die Erklärung des Mechanismus der Oxydationswirkung der Salze der Schwermetalle von nicht geringer Wichtigkeit sein dürfte. Wir nehmen in der Tat an, daß das durch die Reduktion der Metallchloride frei werdende Chlor das Wasser unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff zerlegt; auf dem status nascendi des letzteren beruht die energische Oxydationswirkung, welche sich zu erkennen gibt.

Infolgedessen ergibt sich daraus, daß die Acidität der Indigo- und Pyrogallollösungen nach dem Kontakt mit den Metallchloriden, welche deren Oxydation hervorrufen, zunehmen müßte. Die Feststellung dieser Tatsache aber, welche unsere Anschauungsweise bekräftigen würde, ist nicht möglich, da es sich offenbar nur um eine sehr geringe Zunahme handeln kann, welche auch durch die sorgfältigsten Untersuchungen nicht nachzuweisen ist.

Immerhin ist doch das bewiesen, daß die höheren Chlorverbindungen von Eisen, Kupfer und Quecksilber unter diesen Bedingungen reduziert werden, was wir bei all unseren Versuchen stets konstatiert haben. Unter diesen Reduktionen ist besonders bemerkenswert diejenige des Sublimats zu Kalomel, über deren Entstehungsmechanismus die Versuche mit Pyrogallol angesichts des starken Reduktionsvermögens dieser Substanz zwar einigen Zweifel lassen können, diejenigen mit Indigo dagegen sehr bezeichnend sind. Nicht unwahrscheinlich ist es jedoch, daß Geschwindigkeit und Intensität dieser Reaktionen sich ändern können, wenn mit der Verdünnung der Grad der Dissociation und Hydrolyse übermäßig gesteigert wird.

Was den nicht bestreitbaren Einfluß anbelangt, den der atmosphärische Sauerstoff auf den Gang dieser Oxydationsprozesse ausübt, so beschränken wir uns vorläufig darauf, die Vermutung auszusprechen, daß der Sauerstoff der Luft durch Metallchloride in

dem Augenblick übertragen wird, in welchem diese in den status nascendi der niederen Oxydationsstufen gelangen. Vorläufig aber, wir wiederholen es, wagen wir nur eine Vermutung, wobei wir hoffen, die Frage durch weitere Untersuchungen aufklären zu können.
