

(Aus der technischen Hochschule zu Charlottenburg.)

Über Katalyse.

Von

J. Traube.

In der vorhergehenden Mitteilung ist von den Narkoticis gesprochen worden als einer Reihe von Stoffen, welche eine Verlangsamung gewisser chemischer Reaktionen, besonders von Oxydationsvorgängen, herbeiführen.

Solche Stoffe werden negative Katalysatoren genannt, indem man mit Wilhelm Ostwald¹⁾ einen positiven Katalysator oder allgemein Katalysator als einen Stoff bezeichnet, welcher, ohne in den Endprodukten einer chemischen Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit beschleunigt.

Wie sich zeigen wird, ist diese zurzeit noch immer herrschende Auffassung Ostwald's vom Wesen der Katalyse nicht umfassend genug, und ich ziehe es dementsprechend vor (siehe weiter unten), nach mir von befreundeter Seite gemachten Vorschlägen einen negativen Katalysator als Bradyator ($\beta\rho\alpha\delta\acute{\iota}\varsigma$ = langsam) und einen positiven Katalysator als Tachysator ($\tau\alpha\chi\acute{\iota}\varsigma$ = schnell) zu bezeichnen. Als dritte Klasse von Katalysatoren werden wir alsdann die einen chemischen oder physikalischen Vorgang auslösenden Katalysatoren, die Eklysatoren ($\epsilon\kappa\lambda\acute{\upsilon}\tau\iota\nu$ = auslösen), kennen lernen.

1. Bradyatoren (negative Katalysatoren).

Es hat sich gezeigt, dass die Zahl dieser auch biologisch bedeutsamen Bradyatoren eine ausserordentlich grosse ist — der grössere Teil aller Kohlenstoffverbindungen gehört hierher —, und es hat

1) Wilhelm Ostwald, Vorträge über Katalyse. Zeitschr. f. Elektrochem. Bd. 7 S. 995. 1901, und Vortrag über Katalyse (Nobelpreis). Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1911; siehe ferner das vortreffliche Buch über Katalyse von Gertrud Woker, Stuttgart 1910.

sich ferner gezeigt, dass diese Bradyatoren insbesondere auf die verschiedensten Oxydationsvorgänge verlangsamen oder hemmend wirken; so beispielsweise (siehe die vorhergehende Mitteilung) auf die Oxydation von Natriumsulfit (Bigelow, Titoff, Young), die Oxydation des Phosphors und Phosphorverbindungen (Centnerszwer und Scharff), Oxydation des Zinnchlorürs (Young), Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds (Bredig und Müller v. Berneck sowie Walton), Oxydationen durch Leberoxydase (Baer und Meyerstein), durch Nierenoxydase (Vernon), durch Erythrocyten, Echinocyten und andere Zellen [O. Warburg und seine Schüler¹⁾]. Indessen auch auf andere Vorgänge wirken jene Bradyatoren hemmend, so auf die Hefe- und Zymasegärung (Warburg und Wiesel), auf die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzen, auf die Zersetzung des Ammoniumnitrits (Veley), und ebenso hat Winterstein²⁾ in einer soeben erschienenen Arbeit gezeigt, dass dauernd anoxybiotisch lebende Spulwürmer (*Ascaris lumbricoides*) ebensogut durch Chloroform narkotisierbar sind, als die Tiere mit Sauerstoffatmung.

Auch wenn derartige Stoffe als Lösungsmittel dienen, also in grosser Menge zugegen sind, verlangsamen dieselben gewisse Reaktionen [Verbindung von Äthyljodid und Triäthylamin³⁾, Tautomerisation von Acetessigester⁴⁾ usw.] annähernd im Verhältnis ihrer narkotischen Wirksamkeit.

Die Verlangsamung dieser verschiedenartigen Vorgänge findet statt bei An- und Abwesenheit von Lipiden; die narkotische Wirkung wird demgemäss durch die Gegenwart von Lipiden zwar graduell beeinflusst, aber keineswegs bedingt.

Soweit es sich um biologische Vorgänge handelt, sind offenbar insbesondere bei den Oxydationsvorgängen Kolloide als Sauerstoffüberträger beteiligt, und die Bradyatoren wirken hier im Sinne Ostwald's im wesentlichen so, dass sie die als Tachysatoren (positive Katalysatoren) wirkenden Kolloidfermente durch Aggregation und Ausfällung unwirksam machen⁵⁾.

1) Vgl. auch S. Batelli und Stern, *Biochem. Zeitschr.* Bd. 52 S. 226. 1903.

2) Winterstein, *Biochem. Zeitschr.* Bd. 51 S. 143. 1913.

3) Menshutkin, *Zeitschr. f. physik. Chemie* Bd. 6 S. 41. 1890.

4) Traube, *Ber. d. d. chem. Gesellsch.*

5) Die Bradyatoren werden zu Tachysatoren der Fällung. Je mehr ein Bradyator die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt, um so besser flockt derselbe Kolloide (siehe vorhergehende Mitteilung).

Dahingegen erscheint mir der Versuch Ostwald's und seiner Schüler, auch bei Vorgängen wie der Natriumsulfitkatalyse, der Oxydation von Phosphor usw. die Wirkung der Bradyatoren auf eine Zerstörung von Tachysatoren zurückführen zu wollen, nicht angängig zu sein. Ostwald's Definition der Katalyse in obigem Sinne ist eben zu eng gefasst, und nachdem wir in der vorhergehenden Abhandlung die nahe Beziehung zwischen der Wirkung eines Bradyators und seinem Einflusse auf den Binnendruck und die Oberflächenspannung des in Betracht kommenden Mediums erkannt haben, müssen wir uns daran gewöhnen, den Bradyatoren in bezug auf die katalytischen Vorgänge gleiche Rechte mit den Tachysatoren zuzugestehen. Werden wir doch auch weiter unten sehen, dass je nach dem betreffenden Vorgange ein Bradyator zu einem Tachysator und ein Tachysator zu einem Bradyator werden kann! Tachysatoren zerstören häufig Bradyatoren, und Bradyatoren zerstören Tachysatoren; aber die Wirkung beider Arten von Katalysatoren kann auch auf direktem Wege durch Milieuänderungen erfolgen.

Die Erkenntnis des Zusammenhanges von Bradyatorwirkungen (Bradyalyse) zu Oberflächenspannung und Binnendruck¹⁾ ist nun in biologischer Beziehung nicht nur in Hinsicht auf die in der letzten Abhandlung besprochenen Vorgänge der Narkose und Anästhesie beachtenswert, sondern mindestens ebenso sehr für eine Anzahl anderer den gesunden wie kranken Organismus betreffenden Fragen, von denen hier nur auf einige wenige kurz hingewiesen werden möge.

Zunächst können wir folgenden Satz aussprechen: Die Geschwindigkeit des Verlaufes von chemischen Vorgängen, wie Oxydationsvorgänge usw., an verschiedenen Stellen unseres Organismus hängt in erster Linie ab von den Binnendruckten der daselbst befindlichen flüssigen Phasen.

Ein und derselbe Oxydationsvorgang wird, wenn alle anderen Bedingungen²⁾ dieselben sind, weit langsamer an einer Stelle ver-

1) Dass übrigens auch die Reibung ein physikalischer Faktor ist, welcher katalytische Vorgänge beeinflusst, ist schon lange bekannt; vgl. Woker, Über Katalyse, l. c.

2) Auch die Grösse und Struktur der Zellen (siehe die Ausführungen über den toten Raum in der vorhergehenden Mitteilung) sowie die innere Reibung sind in Betracht kommende Faktoren.

laufen, wo geringe Binnendrucke und Oberflächenspannungen bestehen, als an Orten, wo jene Werte wesentlich grösser sind.

Wenn wir bei den Untersuchungen von Bigelow, Titoff, Young, Warburg, Vernon usw. (siehe vorhergehende Arbeit) sahen, welche minimale Mengen kapillaraktiver Stoffe genügen, um Reaktionsgeschwindigkeiten in hohem Maasse herabzusetzen, so gewinnen Stoffe in unserem Organismus Bedeutung, welchen man wegen der chemischen Indifferenz und der Kleinheit ihrer Mengen bisher zum Teil nur eine geringe Beachtung geschenkt hat (Gallenbestandteile, Indol, Skatol usw.).

Unser Organismus ist eine katalytische Maschine, welche sich — abgesehen von den Wirkungen der Eklysatoren (Fermente), siehe weiter unten — aus dem Wettspiel von Bradyatoren und Tachysatoren, d. h. hemmenden und beschleunigenden Faktoren, zusammensetzt.

Worauf im Sinne der Katalysatorentheorie die mannigfaltigsten Lähmungen und Erregungen zurückzuführen sind, ergibt sich hiernach von selbst.

Die Oberflächenspannung, deren grosse biologische Bedeutung nach meinen osmotischen Arbeiten sowie den Arbeiten von Quincke, Rhumbler, Bernstein, MacCallum u. a. schon für die verschiedensten Probleme hervorgehoben wurde, tritt somit auch in bezug auf die Geschwindigkeit des Ablaufs der chemischen Vorgänge in den Vordergrund des Interesses; sie nimmt unter den Kräften in unserem Organismus eine geradezu beherrschende Stellung ein.

Wenn ein Muskel ermüdet oder gelähmt wird, so ist es voraussichtlich die Bildung kapillaraktiver Stoffe (Milchsäure usw.), welche hierbei in Betracht kommt, und es will mir scheinen, dass, wenn mit Bernstein u. a. die Quelle unserer Muskelkraft auf Oberflächenspannungsdifferenzen zurückgeführt wird, man zu wesentlich anschaulicheren Vorstellungen gelangt, wenn man daran denkt, dass bei der abwechselnden Bildung kapillaraktiver und kapillarinaktiver Stoffe (Säuren und Salze) katalytische Faktoren in Tätigkeit treten, welche hemmend und erregend auf die Muskelvorgänge wirken. Die Oberflächenspannungsdifferenzen sind daher gleichsam nur das katalysierende Agens für die stofflichen Veränderungen im Muskel. Quellende und ent-

quellende Wirkungen sind dabei gleichfalls in Betracht zu ziehen. Ganz analoge Vorgänge dürften für die Erregungen und Hemmungen unserer Nerventätigkeit in Betracht kommen, und ich bin überzeugt, dass sich erst dann eine befriedigende Theorie der elektrischen Vorgänge im Muskel und Nerven ergibt, wenn man an die nahen Beziehungen von elektrischen Potentialen und Oberflächenspannungen denkt.

Wie bei den Ermüdungsvorgängen im Muskel, so dürften auch sämtliche sonstigen Ermüdungsvorgänge im Organismus, soweit dieselben nicht auf die Zerstörung von Tachysatoren beruhen, auf die Wirkung von Bradyatoren zurückzuführen sein. Ich neige zu der Ansicht, dass, obwohl vorläufige Versuche negativ verliefen, auch das natürliche Schlafbedürfnis auf die Ansammlung von Bradyatoren zurückzuführen ist. (Peptone oder Kohlensäure usw.)

Pathologische Verhältnisse werden in unserem Organismus dann eintreten, wenn Stoffe gebildet werden, welche wegen ihrer Kapillaraktivität den Ablauf des chemischen Stoffwechsels verlangsamen, oder wenn andererseits derartige normale Stoffe fehlen, so dass eine allzu grosse Beschleunigung (beispielsweise der Darmtätigkeit) eintritt.

Insbesondere bei den Stoffwechselerkrankungen von Tier und Pflanze sollte man diesem Umstande erhöhte Beachtung schenken. In bezug auf die sogenannte Blattrollkrankheit von Kartoffeln, Tabak und Zuckerrüben¹⁾ liegen interessante Beobachtungen vor über enzymatische Gleichgewichtsstörungen durch Vermehrung der Oxydasen. Solche Pflanzen finden sich gleichsam im Fieberzustande. Es erfolgt vermehrte Zucker- und Stärkebildung. Man nahm an, dass die kräftigeren Oxydasen andere Enzyme zerstören. Es zeigte sich im Parallelismus zwischen Oxydasenaktivität und der grünen Pflanzenfarbenintensität. Alle diese Tatsachen sprechen dafür, dass diese gleichsam diabetischen Stoffwechselerkrankungen der Pflanzen auf einen Mangel an Bradyatoren beruhen. Anscheinend ist das Chlorophyll ein solcher Tachysator, ebenso wie das Hämoglobin seinem Eisengehalte seine eminent tachysatorischen Wirkungen verdankt.

1) Bunzel, Biochem. Zeitschr. Bd. 50 S. 185. 1913; siehe daselbst weitere Literatur.

Bei der menschlichen Diabetes handelt es sich entweder nach den herrschenden Theorien um eine vermehrte Zuckerbildung in der Leber oder eine verminderte Oxydation des Zuckers in den Muskeln. In letzterem Falle müsste es sich um eine erhöhte Bildung von kapillaraktiven Bradyatoren in den Muskeln handeln, was ja in Anbetracht der Bildung derartiger saurer Stoffe gerade in den Muskeln um so weniger unwahrscheinlich ist, als ja bei schwerer Diabetes eine erhöhte Säurebildung stattfindet.

Bei Entzündungsvorgängen sind es vielfach Toxine, welche die Lähmungen der Gefässwände hervorrufen. Die meisten Toxine sind, wie schon mehrfach von mir hervorgehoben worden, eminent kapillaraktive Stoffe; sie werden unwirksam, wenn sie durch Schütteln, durch die Wirkung eines Antitoxins mehr oder weniger aggregiert¹⁾ werden. Gleichzeitig verlieren sie in demselben Maasse ihre kapillare Aktivität²⁾.

Als kapillaraktive Stoffe können die Toxine keine Oxydationsvorgänge beschleunigen oder hervorrufen, und soweit das Fieber bei Infektionskrankheiten auf solchen gesteigerten Oxydationsvorgängen beruhen sollte, sind die Toxine jedenfalls nicht die direkte Ursache. Meine Ansichten decken sich mit denen von Poehl³⁾, welcher, von ganz anderen Betrachtungen ausgehend, bereits die Toxine als negative Katalysatoren von Oxydationsvorgängen bezeichnete.

Um nun doch die Beteiligung der Toxine an den Fiebererscheinungen zu verstehen, muss auf den folgenden wichtigen Umstand hingewiesen werden.

Wenn wir einen nach zwei entgegengesetzten Richtungen verlaufenden chemischen Vorgang betrachten, etwa eine Tautomerisation beispielsweise des Acetessigesters⁴⁾, so zeigt sich, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der Form a in die Form b durch Lösungsmittel etwa in der folgenden Reihenfolge beschleunigt wird: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Glycerin > Aceton > Methylacetat > Äthyl-

1) Traube, Deutsche med. Wochenschr. Nr. 31. 1912.

2) Siehe auch Traube, Kolloidchem. Beihefte Bd. 3 S. 191. 1912.

3) Poehl, Compt. rend. t. 135 S. 1141. 1902.

4) Traube, Ber. d. d. chem. Gesellsch. Bd. 29 S. 1715. 1896.

äther, Paraldehyd \succ Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff usw. Das ist in erster Annäherung die Reihenfolge der Haftdrucke und Binnendrucke.

Für den Übergang der Form b in die Form a ergibt sich aber naturgemäss die umgekehrte Reihenfolge der Lösungsmittel. Wird die erstere Umwandlung von a nach b am meisten durch die Lösungsmittel mit grösstem Binnendruck beschleunigt, so wird die reziproke Umwandlung am meisten durch die Lösungsmittel mit kleinstem Binnendrucke beschleunigt. Wie eine Temperaturerhöhung gewisse Reaktionen begünstigt (endotherme), nicht dagegen exotherme, so gilt auch ein analoger Satz für eine Erhöhung des Druckes, und wir können uns daher nicht wundern, dass für eine Reihe von chemischen Vorgängen gerade diejenigen Bradyatoren, welche gewisse Vorgänge am meisten verzögern, die besten Tachysatoren werden.

Die Reihenfolge der Bradyatoren und Tachysatoren erfährt eine Umkehrung.

Ein vortreffliches Beispiel bildet hier die von Kullgren¹⁾ in Gegenwart verschiedener Nichtleiter untersuchte Verseifungsgeschwindigkeit von Äthylacetat. Am meisten wirkte verlangsamernd Rohrzucker, dann folgten der Reihe nach: Glycerin, Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton. Man sieht, die narkotische Reihe kehrt sich hier um; ebenso siehe weiter unten auch die Salzionenreihe.

Noch charakteristischer in dieser Beziehung sind die Arbeiten Ferneke's²⁾ über den Einfluss von Katalysatoren auf die Zersetzung von Kaliumamalgam durch Wasser sowie von Walker und Kay³⁾ auf die Geschwindigkeit der Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat. Die erstere Reaktion wird durch Ketone, Alkohole, Amine usw. beschleunigt, während zahlreiche Salze verlangsamernd wirken, und bei der letzten Reaktion wirken gleichfalls Methyl- und Äthylalkohol, Glykol, Glycerin und Rohrzuckerlösungen im Gegensatz zu Kaliumsulfat beschleunigend.

Hierher gehören endlich auch die Feststellungen von Bang⁴⁾

1) Kullgren, Bitrang k. Svenska Vet. Akad. Handlingar Bd. 24 Afd. 2 Nr. 3 und Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 37 S. 613. 1901.

2) Ferneke's Journ. Phys. Chem. vol. 8 p. 566. 1904; vgl. Woker, Die Katalyse, I. c. S. 365.

3) Walker and Kay, Journ. Chem. Soc. Trans. vol. 71 p. 506. 1897.

4) Bang, Biochem. Zeitschr. Bd. 49 S. 115. 1913.

Pflüger's Archiv für Physiologie. Bd. 153.

über die vermehrte Zuckerbildung in der Leber bei Gegenwart von Alkohol, Aceton oder Äther und die entsprechenden Beobachtungen von Johannesen¹⁾, wonach auch die Narkose von Pflanzen von einer Zuckerbildung begleitet ist.²⁾

Kehren wir nach dieser Abschweifung zu unseren Toxinen zurück, so folgt, dass ein Toxin, welches gegenüber Oxydationsvorgängen sich durchaus hemmend verhält, andere Vorgänge in hervorragendem Maasse beschleunigen oder auslösen kann, so dass dasselbe gewiss an der Entstehung des Fiebers aktiv beteiligt sein kann.

Wir bekämpfen das Fieber mit gewissen Arzneimitteln: Antipyreticis, und an erster Stellung steht das Chinin. Schon von anderer Seite (Hans Meyer) ist darauf hingewiesen worden, dass die Wirkungen des Chinins seinen narkotischen Eigenschaften zuzuschreiben seien. Das freie Chinin erniedrigt in der Tat [wie viele Alkaloide³⁾] in hohem Maasse die Oberflächenspannung des Wassers. Auch im Blute wird durch die üblichen Dosen eine bedeutende Erniedrigung der Oberflächenspannung erzeugt, denn nach meinen Versuchen sank die mit dem Viskostagonometer⁴⁾ gemessene Oberflächenspannung von 1 Liter Blutserum bei Zusatz von 0,5 g Chininchlorhydrat von 104 auf 94.

Diesem Verhalten entsprechend wurde festgestellt, dass Chinin auf Prozesse wie die Hefegärung⁴⁾ und auf Oxydationsvorgänge wie die Oxydation von Zinnchlorür und Natriumsulfit in höchstem Maasse verlangsamernd wirkt.⁵⁾ Young konnte (siehe die vorhergehende Mitteilung) namentlich in schwach alkalischer Lösung noch die oxydationshemmende Wirkung von $\frac{1}{26\ 000\ 000}$ Chinin nachweisen, und

1) Johannesen, Biochem. Zeitschr. Bd. 49 S. 116. 1913.

2) Hierher gehört auch anscheinend die Reduktion von Nitraten durch Kartoffelextrakte. Dieser Vorgang wird durch Kastle und Elvove (Americ. Journ. of Chem. vol. 31 p. 606. 1904; vgl. Biochem. Zeitschr. Bd. 52 S. 416. 1913) durch Toluol, Alkohole, Aldehyde, Aceton usw. beschleunigt.

3) Traube, Biochem. Zeitschr. Bd. 42 S. 470. 1912; vgl. eine demnächst von mir und Dr. Onodera in der Biochem. Zeitschr. zu veröffentlichenden Mitteilung.

4) Vgl. Woker, Die Katalyse, l. c. S. 556.

5) Nach Versuchen, welche gegenwärtig von Dr. Berzeller in meinem Laboratorium ausgeführt werden, hemmt Chinin auch in ausserordentlichem Maasse die Oxydation von schwefliger Säure durch Jodsäure.

wie meine daselbst zitierte Abhandlung: Über die Wirkung von Alkalien auf Alkaloidsalze, zeigt, wird durch das freie Alkali Chinin als gelöste Base in Freiheit gesetzt, und dementsprechend wird eine bedeutende Verminderung der Oberflächenspannung beobachtet, die mit Young's Ergebnissen in bestem Einklang steht.

Wenn daher Chinin ein gutes Fiebermittel ist, so dürfte in erster Linie seine oxydationshemmende, d. h. seine narkotische Wirkung in Betracht kommen, um so mehr, als Chinin¹⁾ von allen Alkaloiden die am stärksten flockenden Eigenschaften besitzt, also am meisten befähigt ist, Fermente durch Flockung unwirksam zu machen.

Schon früher wurde von mir und später von Pribram²⁾ gezeigt, dass die Oberflächenspannung der wässrigen Lösung eines Alkaloides oder auch sonstiger Arzneimittel in inniger Beziehung zu seinen toxischen und sonstigen pharmakologischen Wirkungen steht.

Mischen wir zwei Narkotika, Alkaloide usw., und es findet hierdurch eine potenzierte Wirkung statt, so kann man sicher sein, dass sich — wie zurzeit in meinem Laboratorium von Dr. Onodera und mir ausgeführte Versuche ergeben — auch eine potenzierte Erniedrigung der Oberflächenspannung ergibt.

Hierdurch wird einerseits die Osmose erleichtert, andererseits aber werden die oxydationshemmenden Wirkungen solcher Arzneimittelgemische erhöht.

Wir müssen es uns versagen, hier auf die Frage einzugehen, inwieweit die sogenannten Hormone Bradyator- oder Tachysatorwirkungen haben. Es wäre von grösstem Interesse, die katalytische Wirkung verschiedener Drüsenbestandteile usw. auf in vitro zu verfolgende Oxydations- und sonstige Vorgänge näher zu untersuchen³⁾.

Ferner sei die Frage aufgeworfen, ob nicht der Temperatursturz bei den anaphylaktischen Erscheinungen eine Folgewirkung der Bildung kapillaraktiver Peptone ist. Wie das Chinin das Fieber herabsetzt, so würde das Pepton durch seine oxydationshemmenden

1) Auf die stark flockenden Wirkungen des Chinins wurde von mir an anderer Stelle hingewiesen; siehe Kolloidchem. Beihefte, I. c.

2) Vgl. Traube, Biochem. Zeitschr. Bd. 42 S. 471. 1912.

3) Derartige Untersuchungen sind bereits im Gange.

Wirkungen den Temperatursturz zur Folge haben. Indessen, es handelt sich hier nur um eine der möglichen Hypothesen.¹⁾

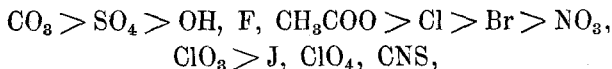
Verlockend wäre es auch, auf die Erscheinungen beim Altern des Menschen und so mancherlei psychische (Gedächtnis usw.) und psychopathische Erscheinungen einzugehen. Dass es sich hier um ein Spiel von Katalysatoren handelt, liegt ja genügend nahe; indessen, wir würden uns hier einstweilen noch allzusehr auf hypothetischem Gebiete bewegen.

2. Tachysatoren (positive Katalysatoren).

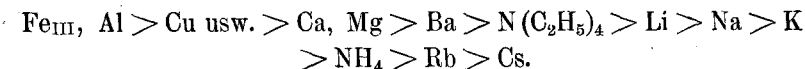
Während Nichtleiter wahrscheinlich für die Mehrzahl der chemischen Vorgänge Bradyatorwirkungen entfalten, zeigen die Salze entsprechend ihrer erhöhenden Wirkung auf die Oberflächenspannung — vielfach — ein tachysatorisches Verhalten.

Maassgebend für das mehr oder weniger tachysatorische oder bradyatorische Verhalten der Ionen ist, wie bereits früher²⁾ von mir erwähnt wurde, ihre Stellung in der Haftdruckreihe; das ist nichts anderes als (annähernd) die Reihe der Oberflächenspannungen — wie bei den Nichtleitern.

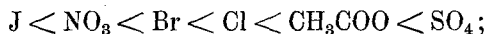
Die bekannteren Anionen ordnen sich in der Haftdruckreihe wie folgt:



und die Kationenreihe ist:



Nach Arrhenius³⁾ und Spohr⁴⁾ wird die Verseifung von Estern durch die Anionen von Natriumsalzen in der Reihenfolge beschleunigt:



nach Koelichen ergibt sich dieselbe Reihenfolge für die Umwandlung von Diacetonalkohol. Nach Bredig (s. l. c.) wirken

1) Nach vorläufigen Versuchen betreffend die Oxydation von schwefliger Säure durch Jodsäure wirken Peptone weitaus stärker hemmend auf diesen Oxydationsvorgang als beisp. Albuminlösungen.

2) Traube, Pflüger's Arch. Bd. 132 S. 515. 1910.

3) Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 1 S. 110. 1887.

4) Spohr, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 2 S. 194. 1888.

Natriumsulfat und Natriumphosphat auf die Wasserstoffsuperoxydkatalyse durch Platin beschleunigend, im Gegensatz zu Natriumchlorid, Natriumnitrat und Natriumchlorat, welche verzögernd wirken. Auch Senter¹⁾ fand dasselbe für die Katalyse jener Verbindung durch Blutfermente. Das ClO_3^- - und NO_3^- -Ion wirkten gleich stark verzögernd und stärker verzögernd als das Cl^- -Ion.

Ebenso wie bei den Nichtleitern kann sich aber auch hier die Reihenfolge der Ionen umkehren. So wird nach Spohr²⁾ die Esterkatalyse wie die Rohrzuckerinversion in der Reihenfolge $\text{Br} > \text{Cl} > \text{SO}_4$ beschleunigt.

Bei den obenerwähnten Untersuchungen Ferneke's über die Zersetzung von Kaliumamalgam durch Wasser wirken Nichtleiter beschleunigend, dahingegen verschiedene Natriumsalze hemmend, und ebenso erwähnen Walker und Kay (siehe weiter oben), dass die Harnstoffbildung aus Ammoniumcyanat durch Nichtleiter beschleunigt, durch Kaliumsulfat etwas verlangsamt wird.

Ob das Bromion seine narkotischen Wirkungen seiner Stellung in der Haftdruckreihe verdankt oder dem Umstande, dass es von dem Halogenen dem Cyanion am nächsten verwandt ist, soll hier nicht entschieden werden.

Was die Kationenreihe betrifft, so gilt ganz Analoges. Die Auflösungsgeschwindigkeit von Kupfer in Salpetersäure³⁾ wird durch die Nitrate von Lithium und Natrium beschleunigt; Kaliumnitrat ist ohne Einfluss, die Nitrate von Rubidium und Cäsium dagegen verzögern die Reaktion. Dass das Eisenion einer der besten Tachysatoren ist, hat ja auch eine grosse biologische Bedeutung, wenn wir an die Fähigkeit der Eisenhämoglobinverbindung gegenüber dem Sauerstoff denken, und gewisse biologische Wirkungen des Kupfers dürften auch mit seiner katalysatorischen Wirkung (s. Titoff l. c.) in Beziehung stehen. Übrigens können auch hier solche starke Tachysatoren wie Kupfer zu Bradyatoren werden⁴⁾.

Wir können nach allem ganz allgemein den Satz aussprechen:

Die katalytisch verzögernde oder beschleunigende Wirkung eines Ions oder Nichtleiters hängt in erster

1) Senter, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 44 S. 257. 1903.

2) Vgl. auch Höber, Zeitschr. f. physik. Chemie Bd. 70 S. 143. 1909.

3) Vgl. Pflüger's Arch. Bd. 132 S. 510. 1910.

4) Vgl. Woker, Die Katalyse S. 362.

Linie ab von der Stellung in der Haftdruckreihe und der Art der chemischen Reaktion.

3. Eklysatoren (auslösende Katalysatoren).

Selbst auf die Gefahr hin, Widerspruch zu finden, möchte ich der Ansicht Wilh. Ostwald's entgegenreten, dass ein Katalysator nur einen wenn auch noch so langsam verlaufenden chemischen Vorgang beschleunigen, aber nicht auslösen könne.

Selten scheint mir eine Ansicht in der Wissenschaft durch die Tatsachen weniger begründet zu sein als diese Ansicht Ostwald's trotz der Anerkennung, welche dieselbe von allen Seiten gefunden hat.

Nach einem bekannten naturwissenschaftlichen Axiome hat man doch nur dann das Recht, zu behaupten: das ist so, wenn eine experimentelle Bestätigung einer Annahme vorliegt. Es dürfte aber nicht schwer sein, 100 und mehr katalytische Vorgänge aufzuzählen, bei denen man niemals ohne den Zusatz des Katalysators die geringste Spur von Umbildung wahrgenommen hat. Man wende doch nicht ein, indem etwa auf die rapide Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeiten mit sinkender Temperatur hingewiesen wird, die Zeit der Beobachtung reiche nicht aus, um eine entsprechende Feststellung machen zu können. Die Betrachtungen gelten doch nicht nur für katalytische Reaktionen, welche sich bei höherer Temperatur abspielen, sondern auch für solche bei gewöhnlicher Temperatur, und da würde es Ostwald doch etwas schwer fallen, zu zeigen, dass ohne die Gegenwart des Salolkriställchens die Salolschmelze kristallisiert, oder ohne die Gegenwart von Platin das Schwefelsäureanhydrid sich in Schwefelsäureanhydrid umwandelt.

Sollte es nicht in einer Zeit, wo wir über die allerfeinsten physikalischen und chemischen Hilfsmittel verfügen, wo ein Ramsay die geringsten Spuren Helium feststellen konnte, welche sich aus dem Radium entwickeln, wo elektrometrische, Leitfähigkeits- und sonstige Messmethoden uns die feinsten Änderungen chemischer Stoffsysteme anzeigen, auch die Möglichkeit haben, Ostwald's Behauptung auf den Grund gehen zu können?

Es geht doch auch nicht an, wie dies geschehen ist, die physikalischen Vorgänge etwa der Salolkristallisation nicht als katalytisch zu bezeichnen, oder allenfalls zuzugeben, dass die Fälle,

welche ohne Katalysatoren mit der Geschwindigkeit $= 0$ verlaufen, „Grenzfälle“ seien. Diese Grenzfälle sind denn doch zu zahlreich, um nur Grenzfälle zu sein¹⁾. Und nun wird der Umstand, dass die Wirkung vielfach der Konzentration des Katalysators proportional verlaufe, gegen die Auslösungstheorie ins Feld geführt²⁾. Wenn wir einen Stein, welcher sich hart an einem Abhange befindet, durch einen minimalen Anstoss ins Rollen bringen, so ist die Energie der Wirkung ebensowenig wie bei den katalytischen Vorgängen durch den Katalysator bedingt. Sollen aber mehrere Steine, welche kein zusammenhängendes Geröll bilden, gleichzeitig ins Rollen gebracht werden, so sind mehrere gleichzeitige Anstöße erforderlich; d. h. es gilt auch hier das Proportionalitätsgesetz der Katalyse.

So gut wie ein explosibler oder sonstiger Vorgang erst oberhalb einer bestimmten Temperatur ausgelöst wird, so gut wie es überhaupt Schwellenwerte, Diskontinuitäten der Wirkung gibt, so gut sind auch auslösende Wirkungen von Katalysatoren möglich.

Und nun prüfe man erst einmal die Ergebnisse der Biologie, die neuen Feststellungen der Immunochemie bzw. Immunophysik! Das Lebensalter des Menschen dauert 70, 80 und 90 Jahre. Zahlreiche Tiere werden noch älter. Die minimalste Spur eines bestimmten Toxins genügt zuweilen, um einen Tetanus, eine Diphtherie oder eine andere Infektionskrankheit auszulösen. Glaubt man wirklich, dass der Tetanuserreger nur ein Beschleuniger ist, dass auch ohne sein Toxin sämtliche Menschen oder Tiere langsam an Tetanus zugrunde gehen? Glaubt man, dass, wenn man nur genügend lange Zeit wartet, ein Kaninchenblut, auch wenn es nicht mit einem Tropfen Menschenblut geimpft ist, mit anderem Menschenblut die bekannte forensische Reaktion gibt? Glaubt man, dass ein Meerschweinchen auch ohne die entsprechenden katalysierenden Impfungen an anaphylaktischem Chok zugrunde ginge? Was würde aus den zahlreichen und mannigfaltigen spezifischen Vorgängen auf dem Gebiete der Toxine, Fermente usw., wenn wir Ostwald's Katalysatorentheorie unterschreiben?

Ein Ferment ist im allgemeinen kein Tachysator oder Bradyator, sondern ein Eklysator. Es ist — wie der kataly-

1) Vgl. Woker, Die Katalyse S. 166.

2) Vgl. Woker, Die Katalyse S. 139 u. f.

sierende und sensibilisierende Lichtstrahl — ein Resonator — im allgemeinen allerdings gewiss nicht der Schlüssel, der ins Schlüsselloch hineinpasst, sondern wie die abgestimmte Stimmgabel eine andere zum Mitschwingen veranlasst, wie die Markoniwellen aufeinander reagieren, wie bei der Abstimmung der elektrischen Ladungen im isoelektrischen Punkte eine Flockung erfolgt, so wollen wir uns die Wirkung der Fermente denken. Es sind abgestimmte kolloidale Komplexe, die chemische Konstitution und Konfiguration ist nur so weit maassgebend, als sie die an der Oberfläche der Fermente wirksamen Kräfte beeinflusst. Dasselbe Ferment kann, wie beispielsweise die Erfahrungen der Immunochemie lehren, aus den verschiedensten Kolloiden bestehen, und wiederum können kolloidale Aggregate derselben fermentativen Materie je nach der Beschaffenheit ihrer Oberfläche ganz verschiedene fermentative Wirkungen auslösen. Ein mechanisches Schütteln genügt, um ein Ferment unwirksam zu machen, und eine Desaggregation macht es wieder wirksam. Was für die Fermente gilt, trifft auch zu für Komplemente, Toxine usw.¹⁾.

Mir scheint es, dass ich vielen Biologen mit diesen Ausführungen über auslösende Katalysatoren eigentlich gar nichts Neues sage, dass dieselben vielen im wesentlichen nahezu selbstverständlich erscheinen müssen; indessen Ostwald's Anschauungen über Katalyse sind insbesondere bei meinen physikochemischen Fachgenossen so sehr eingewurzelt, dass es mir doch einmal erforderlich schien, hier auszusprechen, dass Ostwald's Lehre von der Katalyse die Fülle der biologischen Tatsachen keineswegs erschöpfend behandelt. Das Verdienst Ostwald's, als erster in neuerer Zeit auf die ausserordentliche Bedeutung der Katalyse in biologischer Beziehung hingewiesen und verschiedene wertvolle Arbeiten auf diesem Gebiete ausgelöst zu haben, soll hierdurch in keiner Weise geschmälert werden.

1) Vgl. meine Abhandlungen: Resonanztheorie. Zeitschr. f. Immunität Bd. 9 S. 246. 1911; ferner über Arzneimittel und Gifte. Deutsche med. Wochenschr. Nr. 31. 1912, und Kolloidchem. Beihefte 1912, Über Flockung und Oberflächenspannung kolloidaler Systeme.