

Ueber den Wärmewerth der Bestandtheile der Nahrungsmittel.

Von
F. Stohmann.

Einleitung.

Zur Erhaltung des Lebens im weitesten Sinne, sowohl des Lebens der Pflanze, wie des der Thiere, ist eine regelmässige Zufuhr von Materie, die wir als Nahrung bezeichnen, erforderlich. Diese dient theils dem Aufbau des Körpers, als Ersatz des dem Stoffwechsel verfallenden Theiles seiner Organe, grossentheils aber zur Lieferung der das Leben bedingenden Kraft oder Energie, sei es, dass diese die Form der lebendigen Kraft, der Wärme, annehme oder sich in elektrischen Vorgängen kundgebe. Die Nahrungsaufnahme erfolgt daher vorzugsweise, um dem Körper die zum Leben nöthige Kraft zu liefern.

In letzterer Beziehung findet ein scheinbar fundamentaler Unterschied zwischen dem Leben der Pflanzen und dem der Thiere statt. Wenn die Pflanze ihren Körper aus Kohlensäure, Wasser, Salpetersäure und gewissen Salzen aufbauen kann, und wenn man demnach diese Stoffe als Nahrung, als Nährstoffe der Pflanze betrachtet, so können sie der Pflanze keine Energie zuführen und sind daher, wenn die dem Leben erforderliche Kraft durch die Nahrung geliefert werden muss, im strengen Sinne nicht als Nahrung aufzufassen. Hierzu werden sie erst, nachdem sie im Chlorophyllapparate der Pflanzen, durch die dem betreffenden Organe durch

die Licht- und Wärmestrahlen der Sonne zugeführte Kraft, in mit Energie beladene organische Substanz verwandelt worden sind.

Erst diese ist befähigt, der Pflanze die derselben in gleichem Maasse wie dem Thiere nöthige Energie zu liefern, und es lebt daher die Pflanze nicht von Kohlensäure, Wasser u. s. w., sondern von der organischen Substanz, welche durch die Kraft der Lichtstrahlen in einem vielen Pflanzen eigenthümlichen, anderen fehlenden Organe erzeugt worden ist.

Allen solchen Pflanzen, denen jenes Organ fehlt, ist Kohlensäure, Wasser u. s. w. als Nährmaterial bedeutungslos. Solche Pflanzen sind nicht im Stande, diese Stoffe zu verwerthen, sie müssen, um ihren Körper aufzubauen, um die Functionen des Lebens vollziehen zu können, organische, Energie zuführende Materie aufnehmen.

Kohlensäure, Wasser u. s. w. sind daher nicht Nahrung der Pflanzen, sondern sind nur Bildungsmaterial, aus welchem gewisse Pflanzen Nahrung zu bereiten vermögen.

Aber selbst die Pflanzen, welchen die Befähigung der Umwandlung der Kohlensäure, des Wassers u. s. w. zukommt, sind hierzu auch nur befähigt, sobald zwei Bedingungen erfüllt sind. Es muss der Chlorophyllapparat vorhanden sein; und es muss dieser von Licht- und von Wärmestrahlen von bestimmter Intensität getroffen werden.

Während des ganzen Keimungsactes, während der Bildung der ersten neuen Organe, leben diese Pflanzen nicht von Kohlensäure und Wasser, sondern von der organischen Substanz, welche im Samenkorn aufgespeichert ist. Diese liefert nicht allein das Material, aus dessen Umwandlung die anderen Organe entstehen, sondern auch die Energie, deren jedes Wesen vom ersten Augenblicke des Beginnes des Lebens bedarf. Die von der organischen Substanz des Samens gelieferte Energie nimmt die Form der Wärme an, sie liefert die bedeutende Menge von lebendiger Kraft, deren die junge Pflanze zur Ueberwindung der sich ihr darbietenden Widerstände bedarf. Welch hoher Kraftaufwand muss von dem zarten Keimpflänzchen aufgeboten werden, um die dasselbe belastenden Bodentheile zu verschieben, um sich zum Lichte hindurchzuarbeiten!

Ist dieses erreicht, wird aber die junge Pflanze dem Lichte fern gehalten, oder findet sie nicht eine genügende Menge von Wärme, so fährt sie allerdings fort zu wachsen, ohne dass ihr jedoch von der vielleicht in reichlicher Menge vorhandenen Kohlensäure u. s. w. irgend welcher Vortheil entstände. Ihr Wachsthum, ihre Kraft-äusserungen vollziehen sich auf Kosten der im Samen vorhandenen organischen Substanz, und dieser Zustand dauert so lange, bis der Vorrath der die Nahrung bildenden organischen Substanz verbraucht ist.

Auch für die mit dem Chlorophyllapparate versehene, ausgewachsene Pflanze ist die Gegenwart der Kohlensäure u. s. w. nur so lange von Bedeutung, als die Bedingungen, welche zur Umwandlung derselben erforderlich sind, obwalten. Sobald das Sonnenlicht fehlt, wird keine neue organische Substanz gebildet. Die Pflanze lebt, wächst, athmet während der Nacht aber ebenso energisch, vielleicht energischer noch, als am Tage. Sie wächst, athmet, lebt während der Nacht gerade so gut wie am Tage von organischer, Energie zuführender Substanz.

Wir müssen daher die Ernährungsbedingungen der grünen und der nicht grünen Pflanzen als wesentlich gleich betrachten, und es unterscheiden sich die grünen von den nicht grünen nur dadurch, dass erstere ein Organ besitzen, durch welches sie befähigt sind, die von der Sonne ihnen zufließende Kraft zu verwerthen, indem sie dieselbe verwenden, um Kohlensäure zu zersetzen und in organische Substanz zu verwandeln, die dann ihrerseits zu ihrer Ernährung, sowie zu der anderer Lebewesen dienen kann, insofern ein grosser Theil der Sonnenenergie in der neugebildeten organischen Substanz aufgespeichert wird.

Ebenso wie demnach alle Pflanzen von organischer Substanz leben, sei es, dass sie dieselbe selbst produciren, sei es, dass sie ihnen von anderen Pflanzen zugeführt werde, so leben auch die Thiere von organischer Substanz. Die Pflanzenfresser leben von der organischen Substanz, welche die grüne Pflanze producirt hat, die Fleischfresser von derjenigen, welche im Körper der ihnen zur Beute fallenden pflanzenfressenden Thiere angesammelt ist.

So wenig wie daher eine fundamentale Verschiedenheit in der Ernährung der grünen und der nicht grünen Pflanzen stattfindet, so ist auch solche zwischen Pflanzen- und Thierleben nicht vorhanden.

Auch die Lebensbedingungen sind im Thierreiche denen des Pflanzenreiches gleich. Die nicht grüne Pflanze geht zu Grunde, wenn sie nicht die zur Erfüllung ihrer Lebensbedingungen erforderliche Menge Energie in Form von organischer Substanz vorfindet. Unter gleichen Bedingungen verfällt das Thier dem Hungertode. Die Keimpflanze lebt nur so lange, wie der Vorrath der im Samen vorhandenen Reservestoffe reicht, wenn die Ausbildung und das Functioniren des Chlorophyllapparates künstlich unterdrückt wird. Die grünblättrige Pflanze vermehrt ihr Gewicht, speichert Material in ihren Geweben, in ihren Organen auf, bildet neue Gewebe, neue Organe, wenn die Bedingungen erfüllt sind, unter denen sie mehr organische Substanz erzeugen kann, als sie zu ihrem blossen Bestehen bedarf. Wird dem Thiere in seiner Nahrung mehr organische Substanz zugeführt, als es zum Aufwande seiner Kraftleistungen, seien diese Wärme- oder Production von lebendiger Kraft, bedarf, so speichert es diesen Ueberschuss von organischer Substanz im Körper in Form von Fett auf, ebenso wie die Pflanze unter gleichen Bedingungen Stärkemehl, Zucker, Fett in ihren Organen als Reservestoffe ablagert.

Wenn somit auf das Vorhandensein der organischen Substanz bei den Lebensvorgängen der Pflanzen wie der Thiere das Schwergewicht gelegt ist, so soll damit selbstverständlich auf keine Weise der Bedeutung der anorganischen Stoffe entgegengetreten werden. So wenig eine Pflanze ohne Gegenwart der Salze im Stande ist, organische Substanz zu erzeugen, so wenig vermag ein Thier ohne dieselben zu existiren. Es ist das so selbstverständlich, dass nur, um jede Missdeutung auszuschliessen, darauf hingewiesen sei.

Da die organische Substanz bei ihrem Verbrauch im Thierkörper zum ganz überwiegenden, im Pflanzenkörper zum grossen Theil ihrer Masse dazu dient, diese Lebewesen mit der ihnen erforderlichen Energie zu versehen, so ist die Ermittlung des in ihrer Verbrennungswärme einen Ausdruck findenden Energiehaltes

von grösster Wichtigkeit und Bedeutung für das Studium der Ernährungsvorgänge.

Hierauf bezüglichen Arbeiten habe ich meine Thätigkeit seit dem Jahre 1877 zugewandt.

Zu damaliger Zeit lag eine einzige, von Frankland¹⁾ 1866 publicirte Arbeit, welche sich in gleicher Richtung bewegte, vor. Frankland arbeitete nach einem von Lewis Thompson angegebenen Verfahren, welches darin besteht, dass die organische Substanz, in geeignetem Verhältnisse mit Kaliumchlorat gemischt, in einem Calorimeter entzündet wird, wobei die bei der Verbrennung entstehenden Gase das Wasser des Calorimeters durchströmen und dabei ihre Wärme an dieses abgeben. Die Methode erschien so ungemein einfach, der Apparat, dessen man zu ihrer Ausführung bedurfte, war so leicht zugänglich, dass man scheinbar nur in Frankland's Fusstapfen zu treten brauchte, um leicht zum Ziele zu kommen. Bei näherem Eingehen auf die Sache ergab sich aber, dass weder die Methode noch der Apparat in der Form, in welcher sich Frankland desselben bedient hatte, zur Erzielung genauer Resultate brauchbar seien. Dagegen zeigte es sich, dass die Methode nur von ihr anhaftenden Fehlern befreit zu werden brauchte, um für exacte Studien verwendbar gemacht zu werden. Die verbesserte Methode beschrieb ich 1879.²⁾

Aber auch in dieser Form genügte die Methode und der Apparat den strengen Anforderungen, welche ich an dieselben stellte, noch nicht. Mancherlei Verbesserungen wurden angebracht, vielfache bereits erlangte Resultate wurden von mir selbst verworfen, bis endlich 1884 die Methode zur Vollkommenheit gebracht war.³⁾ Die Schwierigkeiten, welche bei der Ausarbeitung der Methode zu überwinden waren, beruhen darauf, dass die Verbrennung dabei nicht eine directe ist, sondern unter dem Einflusse einer ganzen Reihe von Nebenprocessen verläuft, deren Werthe zum Theil unter negativem, zum Theil unter positivem Vorzeichen auftreten, deren Ermittlung aber nur auf indirectem Wege erfolgen konnte, da zu

1) Philos. Mag. (4) Bd. 32 S. 182.

2) Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 19 S. 115.

3) Landw. Jahrb. 1884 Bd. 13 S. 513.

der Zeit, in welcher diese Untersuchungen ausgeführt wurden, nicht eine für den vorliegenden Zweck brauchbare Substanz vorhanden war, deren Wärmewerth auf zuverlässige Weise ermittelt war. Hätten wir damals eine solche Substanz von bekanntem Wärmewerth besessen, mit deren Hülfe eine bekannte Menge von Wärme hätte eingeführt werden können, so wäre die Grösse des Werthes der Nebenprocesse leicht zu ermitteln gewesen. In Ermangelung derselben mussten die Constanten der Nebenprocesse auf mühsamem und indirectem Wege gefunden werden, wobei selbstverständlich jeder Beobachtungsfehler in den Constanten zum Ausdrucke kam.

Im Laufe der Zeit wurde durch Erfindung von Berthelot's Bombe der grösste Fortschritt der thermo-chemischen Messungen gemacht, insofern wir in derselben über ein Instrument verfügen, mittels dessen der Wärmewerth aller verbrennlichen Körper mit staunenswerther Genauigkeit ermittelt werden kann. Wir sind seit 1887 im Besitze dieses Apparates. Ausführliche Beschreibung des Apparates und der ganzen Methode habe ich in meiner Abhandlung XVI¹⁾ gegeben. Mittelst dieses Apparates sind fast alle unsere nach der Kaliumchlorat-Methode ausgeführten Bestimmungen wiederholt, und diese Controlle hat ergeben, dass jene zwar unter sich vollkommen vergleichbar, aber mit einem constanten Fehler behaftet sind, dessen Grösse kaum 2% übersteigt, sehr häufig aber unter diesem Werthe bleibt, und der immer in gleicher Richtung liegt. Würde man die nach der Kaliumchlorat-Methode von uns ermittelten Wärmewerthe um diese Grösse erhöhen, so würde man Zahlen erhalten, die auch den heute zu stellenden Anforderungen genügen würden. Diese, für manche Zwecke kaum in Betracht kommende Abweichung ist darauf zurückzuführen, dass es uns früher trotz aller Bemühungen nicht gelungen ist, die Constanten, welche die Werthe der Nebenprocesse ausdrücken, nach der damals anzuwendenden indirecten Methode, mit völliger Genauigkeit zu ermitteln.

Ich glaube es mir und meinen Mitarbeitern, die wir es an treuer Mühe nicht haben fehlen lassen, schuldig zu sein, diese Auseinandersetzungen hier zu geben, um so mehr, da die von uns

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 39 S. 503.

befolgte Methode Gegenstand vielfacher unberechtigter Angriffe gewesen ist. Wenn ich, seitdem ich im Besitz des Berthelot'schen, und ausserdem noch des auf gleichem Princip beruhenden Mahler'schen Apparates bin, die Kaliumchlorat-Methode verlassen habe, so ist dies nicht geschehen, weil diese, mit den von mir angebrachten Verbesserungen, unbrauchbar ist, sondern weil es sich mit dem Berthelot'schen und dem Mahler'schen Apparate leichter arbeiten lässt, und weil diese Apparate sich für die Bestimmung des Wärmewerthes auch solcher Körper, z. B. leicht flüchtiger, eignen, deren Untersuchung nach der Kaliumchlorat-Methode nicht ausführbar ist.

Das Princip der Berthelot'schen Methode beruht darauf, eine gewogene Menge des zu untersuchenden Körpers in, bis zu einem Drucke von 25 Atmosphären verdichtetem, Sauerstoff zu verbrennen und die dabei frei werdende Wärmemenge auf eine gewogene Menge von Wasser zu übertragen, aus dessen Temperaturzunahme der Wärmewerth der untersuchten Substanz abzuleiten ist. Ueber die Einzelheiten der Ausführung sei auf die oben citirte Abhandlung verwiesen. Mahler's Apparat ist dem Berthelot'schen gleichwerthig, unterscheidet sich von diesem aber durch vereinfachte Ausführung und ist dadurch weit leichter zugänglich. Bei beiden wird vollständige Verbrennung bis zu den letzten Endproducten, bei Eiweissstoffen beispielsweise bis zu Kohlensäure, Wasser, Stickstoff und Schwefelsäure erzielt. Nebenproducte entstehen dabei nicht, mit Ausnahme einer Spur von Salpetersäure, deren Menge aber mit Leichtigkeit zu ermitteln, und deren Bildungswärme Rechnung zu tragen ist.

Es ist nicht Zweck dieser Mittheilung, neue, noch nicht veröffentlichte Zahlen zu bringen. Es wird vielmehr beabsichtigt, die Ermittlungen der Wärmewerthe von physiologisch wichtigen Körpern, welche sich in mehreren Abhandlungen zerstreut finden, zusammenzufassen, damit sie für praktische Zwecke bequem verwandt werden können. Sämmtliche Zahlen sind durch Verbrennung im Berthelot'schen Apparat erhalten und sind Mittelwerthe von mehreren gut untereinander übereinstimmenden Beobachtungen. Die meisten der betreffenden Verbindungen sind mit gleichen Resultaten auch von Berthelot untersucht.

I. Eiweissstoffe.¹⁾

Die unter gewöhnlichen Umständen so schwer zur vollständigen Verbrennung zu bringenden Eiweissstoffe verbrennen sowohl in der Bombe, unter dem hohen Drucke des Sauerstoffs, wie auch auf Kosten des im Kaliumchlorat gebundenen Sauerstoffes ungemein leicht.

Die Zahlen der folgenden Tabelle beziehen sich sämmtlich auf unsere mit dem Berthelot'schen Apparate ausgeführten Bestimmungen. Ein Vergleich derselben mit den nach der Kaliumchlorat-Methode gefundenen Werthen folgt unten.

Die sämmtlichen untersuchten Eiweissstoffe wurden, soweit es thunlich ist, rein dargestellt; namentlich wurde durch lange fortgesetztes Behandeln mit Aether für vollständige Entfernung des Fettes gesorgt. Es wurde dann, ausser der Ermittlung des Wärmewerthes, noch von jedem einzelnen derselben die Elementaranalyse ausgeführt, und auf Grund derselben der in der ursprünglichen Substanz ermittelte Wärmewerth auf aschenfreie Substanz umgerechnet.

Zum Verständniss der hier und später folgenden Zahlen sei noch angeführt, dass

cal. die Wärmemenge bezeichnet, welche einem Gramm Wasser, bei einer Temperatur von angenähert 17° C., zugeführt werden muss, um dasselbe um 1° C. zu erwärmen; während

Cal. die Wärmemenge ausdrückt, welche einem Kilogramm Wasser, bei einer Temperatur von angenähert 17° C., zugeführt werden muss, um dasselbe um 1° C. zu erwärmen.

A. Eigentliche Eiweissstoffe.

	Wärmewerth pro g	Elementarzusammensetzung					
		C	H	N	S	O	Cl
Pflanzenfibrin	5941,6 cal.	54,39	6,92	15,39	1,02	22,28	—
Serumalbumin	5917,8	53,93	7,65	15,15	1,18	22,09	—
Syntonin	5907,8	53,64	7,44	15,76	1,09	22,07	—
Hämoglobin	5885,1	54,73	6,06	16,50	0,46	22,25	—
Milchcasein, Präp. I	5867,0	54,02	7,33	15,52	0,75	22,38	—

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 44 S. 336.

	Wärmewerth pro g cal.	Elementarzusammensetzung					
		C	H	N	S	O	Cl
Milchcasein, Präp. II	5849,6	54,14	6,85	15,61	0,78	22,62	—
Eidotter	5840,9	53,50	7,31	15,26	1,11	22,82	—
Legumin	5793,1	53,22	7,17	15,18	0,46	23,97	—
Vitellin	5745,1	50,27	7,90	16,04	1,09	24,70	—
Eieralbumin	5735,2	52,95	7,50	15,19	1,51	22,85	—
Fleischfaser, mit Wasser extrahirt	5720,5	52,11	7,10	16,44	1,03	23,32	—
Krystallisirtes Eiweiss	5672,0	51,48	6,76	18,14	0,96	22,66	—
Fleisch, frei von Fett	5662,6	—	—	16,38	1,09	—	—
Fleisch, anderes Präparat	5640,9	52,02	7,30	16,36	1,01	23,31	—
Blutfibrin	5637,1	52,93	7,16	16,72	1,13	22,06	—
Harnack's Eiweiss	5553,0	50,69	6,68	14,51	1,89	23,67	2,56
Conglutin	5479,0	50,78	6,74	17,51	0,79	24,18	—
Pepton	5298,8	50,10	6,45	16,42	1,24	25,79	—

Von einem einheitlichen Wärmewerthe der Eiweissstoffe kann daher ebenso wenig, wie von einer gleichmässigen Zusammensetzung derselben, die Rede sein. Doch steht unverkennbar der Wärmewerth mit dem Gehalte derselben an verbrennlichen Elementen in gleichem Verhältniss. Da man vielfach gezwungen ist, mit einem Durchschnittseiweiss zu rechnen, so muss es gestattet sein, auch den Durchschnitt der Wärmewerthe, trotz des nicht unbedeutenden Auseinandergehens der Zahlen, zu ziehen. Dieser ergibt sich zu 5730,8 cal., und diesem entspricht die durchschnittliche Elementarzusammensetzung:

C	52,71
H	7,09
N	16,02
S	1,03
O	23,15
	<hr/>
	100,00

Berthelot, welcher gleichfalls Eiweissstoffe untersucht hat, leitet aus seinen Beobachtungen den Wärmewerth 5691 cal. ab. Diese Zahl liegt der unsrigen so nahe, dass man aus beiden Beobachtungsreihen den Mittelwerth ziehen und darnach die Zahl

5711 cal.

als wahrscheinlichen Mittelwerth der Eiweissstoffe annehmen kann.

Vergleichen wir die jetzigen Bestimmungen mit denen, die früher mit gleichnamigen Stoffen, nach der Kaliumchlorat-Methode, gewonnen wurden, so ergeben sich folgende Beziehungen:

	jetzt	mit KClO ₃	Verhältniss
Casein	5858,3	5717	97,59
Eieralbumin	5735,2	5579	97,28
Kryst. Eiweiss	5672,0	5598	98,70
Fibrin	5637,1	5511	97,76
Conglutin	5479,0	5362	97,86
Mittel aller Eiweissstoffe	5711	5567	97,48

In dem Betrage seines Wärmewerthes kann das Eiweiss im Körper der Thiere jedoch niemals genutzt werden. Es kommt dabei in Betracht, dass nur in ganz vereinzelt Fällen, so bei reiner Fleischnahrung, eine nahezu vollständige Verdauung des Eiweisses erfolgt, während meistens ein grosser Antheil des in der Nahrung gegebenen Eiweisses unverdaut durch den Körper geht. Beim Pflanzenfresser werden, je nach der Zusammensetzung der Nahrung, nur etwa 50 bis 80 % des Eiweisses verdaut.

Ausserdem gibt das Eiweiss bei seiner Zersetzung im Thierkörper niemals die Gesamtmenge der in ihm vorhandenen Energie ab, sondern zerfällt derart, dass Harnstoff und andere stickstoffhaltige Zersetzungsproducte übrig bleiben. Diese aus dem Körper ausgeschiedenen Zersetzungsproducte sind aber noch mit Energie beladen, die der Verwerthung im Thierkörper nicht zu gute kommen kann. Je nach der Menge und der Beschaffenheit dieser nicht im Körper verwertbaren Zersetzungsproducte wird ein grösserer oder geringerer Theil der im Eiweisse eingeführten Energie nicht zur Auslösung gelangen.

Nehmen wir zunächst den Fall an: Die eingeführte Nahrung enthalte unser Durchschnittseiweiss mit 16% Stickstoff und 5711 cal. Der Gesamtstickstoff werde in Form von Harnstoff ausgeschieden. 1 g Eiweiss liefert dabei 0,3428 g Harnstoff, und da 1 g Harnstoff 2537 cal. entspricht, so enthält diese Menge von Harnstoff 869,7 cal.; demnach entzieht sich 15,23% der Energie des Eiweisses der Verwerthung.

In einer anderen Nahrung sei das Eiweiss in Form von Conglutin mit 17,51% Stickstoff und 5479 cal. enthalten. Unter

gleicher Voraussetzung, wie oben, liefert 1 g Conglutin 0,3752 g Harnstoff mit 951,9 cal. Es würden hiernach 17,37% der Energie des Conglutins für die Verwerthung im Körper verloren sein.

In sehr vielen Fällen geht aber der Zerfall des Eiweisses nicht bis zum Harnstoff. Ein Theil des Stickstoffs wird in Harnsäure und in andere Spaltungsstoffe übergeführt. Beim Pflanzenfresser wird oft ein sehr erheblicher Theil des Stickstoffs in Form von Hippursäure entleert. Von der Hippursäure kann, wie thermisch leicht nachzuweisen ist, nur das Glykocoll aus dem Eiweiss hervorgehen, und es würde 1 g Eiweiss mit 16% Stickstoff 0,857 g Glykocoll liefern. Der Wärmewerth von 1 g Glykocoll ist 3128 cal., demnach ist der Wärmewerth obiger Menge 2681 cal.; oder von der Energie jedes Grammes Eiweiss, dessen Stickstoff in Form von Glykocoll abgespalten wird, kommen 46,95% im Körper nicht zur Verwendung.

Da aber die Vorgänge im Thierkörper die verschiedensten sind, da bald ein grösserer, bald ein geringerer Theil des Eiweisses durch unvollkommene Verdauung ganz ungenutzt durch den Körper geht, da ferner ein erheblicher Theil der Energie durch Bildung der verschiedensten Zersetzungsproducte sich der Verwerthung entzieht, so ist gewiss die von mir aufgestellte Forderung¹⁾, man müsse da, wo es sich um eine genaue Ermittlung des Kraftumsatzes im Körper der Thiere handelt, die Bestimmung des Wärmewerthes der sämtlichen Einnahmen und Ausgaben des Körpers vornehmen und dürfe nicht einen aus einer einzigen Versuchsreihe abgeleiteten Werth in Rechnung stellen. Statt dieses sei es besser, den Werth, welcher sich unter Annahme der Harnstoffabspaltung ergebe, bei weniger genauen Rechnungen anzunehmen, wissend, dass damit eine gewisse Ueberschätzung des Eiweisses verbunden sei. Dass dabei nur der verdauliche Theil des Eiweisses gemeint sein könne, erschien so selbstverständlich, dass eine Hervorhebung unnöthig war.

Rubner²⁾ bezeichnet meine Angabe als „eine höchst merkwürdige Schlussfolgerung“. Wenn es Rubner „schwer fällt, dieser höchst merkwürdigen Schlussfolgerung zu folgen“, so vermag ich meinerseits nicht, mich der Meinung anzuschliessen, dass man aus

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 44 S. 351.

2) Zeitschr. f. Biol. Bd. 30 S. 89.

einer Versuchsreihe, auch wenn sie eine fünftägige gewesen ist, eine generelle Zahl für die Verwerthung der Energie des Eiweisses abzuleiten im Stande sei.

Wenn Rubner findet, dass der Hund bei Fleischnahrung im Koth und im Harn 23,2 % des Energiegehaltes des verzehrten Eiweisses verliert, so liegt es mir fern, den geringsten Zweifel in diese Zahl setzen zu wollen. Ich muss es aber als durchaus verkehrt bezeichnen, wenn man diese Zahl auf andere Verhältnisse übertragen will, bei denen die Menge des producirten Kothes, die Menge der neben dem Harnstoff entstehenden Zersetzungsproducte ganz andere sind, als in der von Rubner ausgeführten Versuchsreihe.

Ich bestehe daher darauf, dass man bei genauen Untersuchungen über den Kraftumsatz stets den Wärmewerth der Einnahmen und Ausgaben des Körpers zu bestimmen habe. Ist man dazu nicht in der Lage, so wird man aber auch zu sehr angenäherten Resultaten kommen, wenn man die für sehr viele Fälle bekannte Menge des verdaulichen Eiweisses der Nahrung mit ihrem vollen Energiewerthe, also mit 5711 cal. für jedes Gramm einsetzt und für jedes Gramm des leicht direct zu ermittelnden Harnstoffes 2537 cal., für die Lösungswärme von 1 g Harnstoff 21 cal. und für jedes Gramm Hippursäure 1311 cal. in Abzug bringt. Die Zahl 1311 cal. entspricht dem Wärmewerthe der Menge von Glykocoll, welche aus der Spaltung von 1 g Hippursäure hervorgehen kann.

B. Albuminoide.

Ausser von den eigentlichen Eiweissstoffen ist auch der Wärmewerth einer Anzahl von Albuminoiden bestimmt worden. Die Ermittlungen haben folgende Werthe geliefert:

	Wärmewerth pro g cal.	Elementarzusammensetzung				
		C	H	N	S	O
Elastin	5961,3	55,03	7,20	16,91	0,18	20,68
Wollfaser	5510,2	50,20	6,72	16,54	3,70	22,84
Hautfibroin	5355,1	49,92	5,75	18,01	0,30	26,02
Chondrin	5130,6	49,14	6,67	15,37	1,26	27,56
Ossein	5039,9	48,63	6,64	16,84	0,95	27,44
Fibroin	4979,6	48,63	6,08	18,97	—	26,32
Chitin	4650,3	45,15	6,40	6,86	—	41,59

C. Derivate der Eiweisskörper.

In folgender Tabelle sind die wichtigsten Derivate, welche beim Abbaue des Eiweisses im Körper entstehen, zusammengestellt. Die Tabelle enthält unter Wärmewerth einerseits die Werthe, welche beim Verbrennen eines Gramm-Moleküles erhalten werden, in grossen Calorien ausgedrückt, und andererseits die Wärmemengen, die bei der Verbrennung von einem Gramm der gleichen Substanz frei werden, auf kleine Calorien bezogen, z. B. wenn 1 Gramm-Molekül oder 75 g Glykocoll zu CO_2 , H_2O und N verbrennt, so wird dabei eine Wärmemenge frei, welche hinreicht, um 234,6 kg Wasser von angenähert 17°C . um 1°C . zu erwärmen. Oder wenn 1 g Glykocoll auf gleiche Weise verbrennt, so wird die dabei frei werdende Wärme 3128 g Wasser um 1°C . erwärmen.

		Mol.	Wärmewerth	
		Gew.	Cal.	cal.
Glykocoll	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	75	Gramm-Mol. 234,6	g 3128
Alanin	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	89	387,7	4356
Sarkosin	$\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$	89	401,1	4507
Leucin	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$	131	855,8	6533
Hippursäure	$\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$	179	1014,5	5678
Asparaginsäure	$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$	133	385,2	2896
Harnstoff	$\text{C}\text{H}_4\text{NO}$	60	152,2	2537
Asparagin	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$	132	463,5	3511
Kreatin, kryst.	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	149	553,3	3713
Kreatin, wasserfrei	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$	131	560,0	4275
Harnsäure	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$	168	460,5	2741
Guanin	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$	151	586,6	3885
Caffein	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$	194	1014,6	5230

II. Fette.¹⁾

A. Gewebefette des Thierkörpers.

Nach den Untersuchungen von Schulze und Reinecke²⁾ hat das Gewebefett vom Ochsen, Hammel, Schwein, Hund, Katze, Mensch, von welchen Stellen des Körpers es auch entnommen sei,

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 31 S. 275; Bd. 42 S. 361.

2) Ann. Chem. Bd. 142 S. 191.

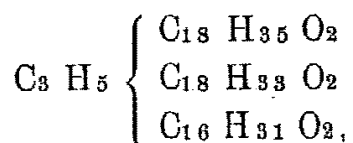
unter den verschiedensten Lebensbedingungen, so gut wie gleiche Zusammensetzung, welche folgenden Zahlen entspricht:

C	76,5
H	12,0
O	11,5
	100,0.

Unsere calorimetriscben, zuerst nach der Kaliumchlorat-Methode und dann durch Verbrennen in der Berthelot'schen Bombe ausgeführten Bestimmungen, von denen die ersteren 23 verschiedene Fettsorten vom Schwein, Hammel, Ochs, Pferd, Mensch, Hund, Gans, Ente umfassten, haben gezeigt, dass auch der Wärmewerth der Fette der verschiedenen Thierarten so nahezu gleich ist, dass eine nennenswerthe Verschiedenheit bei keiner der einzelnen Fettsorten zu constatiren ist. Als Mittelwerth aus allen nach der Kaliumchlorat-Methode bestimmten Zahlen konnten wir den Gewebsfetten den Wärmewerth von 9365 cal. für 1 g zuschreiben. Bei Wiederholung der Untersuchung mit der Berthelot'schen Bombe ergab sich der Mittelwerth, auf constanten Druck reducirt, von 9500 cal., wobei die äussersten Abweichungen vom Mittel $\pm 0,2\%$ nicht überstiegen.

Die Zahl 9500 cal. kann daher als der wahre Mittelwerth der Gewebsfette bezeichnet werden. Der frühere Werth verhält sich zu dem richtigen wie 98,57:100.

Nimmt man an, die Gewebsfette beständen aus gleichen Molekülen Tristearin, Triolein und Tripalmitin oder, was dasselbe ist, die Gewebsfette beständen aus einem gemischten Glycerinester von der Zusammensetzung:



so würde die Zusammensetzung eines solchen Esters, von der empirischen Formel $C_{55} H_{104} O_6$, folgende Procentverhältnisse bedingen:

C	76,75
H	12,09
O	11,16,

was so gut wie möglich mit dem Durchschnittswerthe von Schulze und Reinecke übereinstimmt.

Der Wärmewerth eines solchen Esters lässt sich berechnen, und durch eine solche Berechnung haben wir eine Controlle für unsere gefundene Zahl.

Der Wärmewerth der Fette ergibt sich, wenn von der Summe der Wärmewerthe des Glycerins und der in die Fettsäure-Glycerinester übergehenden Säuren eine Constante abgezogen wird, deren Grösse im Vergleiche zu der Grösse der Constituenten fast verschwindend klein ist. Dieselbe beträgt¹⁾ für die Bildung des Trilaurins aus Glycerin und Laurinsäure 8,2 Cal., für die Bildung des Trimyristins aus Glycerin und Myristinsäure 4,3 Cal., für die Bildung der Ester der ungesättigten Säuren ist sie etwas grösser und beträgt für die Bildung des Trierucins aus Glycerin und Erucasäure 23,2 Cal. Der Mittelwerth dieser drei Zahlen, 11,9 Cal., lässt sich daher als ein Ausdruck für die Bildung der gemischten Fettsäure-Glycerinester auffassen. Hiernach wird der Wärmewerth von einem Gramm-Molekül oder 860 g Fett:

1 Mol. Glycerin	397,1 Cal.
1 Mol. Stearinsäure	2711,8 "
1 Mol. Oelsäure	2682,0 "
1 Mol. Palmitinsäure	2398,4 "
Bildungswärme (—)	11,9 "
1 Mol. Fett	<u>8177,4 Cal.</u>

oder für 1 g Fett:

$$\frac{8177,4 \cdot 1000}{860} = 9509 \text{ cal.}$$

Der berechnete stimmt daher mit dem gefundenen Werthe 9500 cal. vollständig überein.

B. Butterfett.

Das Fett der Butter unterscheidet sich von den Gewebsfetten dadurch, dass es ausser den Glyceriden der höheren Fettsäuren auch Glyceride der Säuren von geringeren Kohlenstoffatomzahlen enthält. Da die chemisch homologen Säuren auch eine ebenso

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) Bd. 42 S. 376.

regelmässig verlaufende thermisch homologe Reihe bilden¹⁾, so müssen auch die Glyceride derselben einen um so geringeren Wärmewerth besitzen, je weniger Kohlenstoff die Säuren, von denen sie sich ableiten, enthalten. Es war daher zu erwarten, dass das Butterfett einen geringeren Wärmewerth habe, als das Gewebefett. Die Erfahrung hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt.

Nach der Kaliumchlorat-Methode war für 1 g Butterfett gefunden 9192 cal.

Der richtige, durch Verbrennen in der Bombe bestimmte Werth ist 9231,3 cal.

Beide Werthe verhalten sich wie 99,57 : 100.

C. Pflanzenfette.

Die Pflanzenfette können nicht eine so gleichmässige Zusammensetzung und so gleichmässigen Wärmewerth besitzen wie die Thierfette, da die Glyceride, welche sie enthalten, sich von den verschiedensten Säuren ableiten. Ja, die gleichen Fettarten zeigen nicht selten nicht ganz unerhebliche Abweichungen in ihrem thermischen Werthe. Ob dieses darauf zurückzuführen ist, dass die Pflanzen bei verschiedenen Vegetationsbedingungen Fette von verschiedener Zusammensetzung produciren, oder ob die Abweichungen auf Manipulationen der Händler zurückzuführen sind, ist vorläufig nicht nachweisbar, da keine Untersuchungen über diesen Gegenstand vorliegen.

Wir haben eine Anzahl von Pflanzenfetten nach der Kaliumchlorat-Methode untersucht, haben es jedoch nicht für nöthig erachtet, die Ermittlungen mit der Bombe zu wiederholen, da sich bei den sonstigen Fetten so geringe Unterschiede bei beiden Bestimmungsweisen ergeben hatten. Wir rechnen daher die Zahlen der älteren Bestimmungen in dem für die Gewebefette gefundenen Verhältnisse 98,57 : 100 um.

Hiernach ist der Wärmewerth von 1 g:

Leinöl, erste Sorte	9488 cal.
„ zweite „	9439 „

1) Berichte d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., mathem.-phys. Classe, 1898, S. 625. Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 49 S. 108.

Olivenöl, erste Sorte	9467 cal.
„ zweite „	9458 „
„ dritte „	9608 „
Mohnöl, erste „	9597 „
„ zweite „	9562 „
Rüböl, erste „	9627 „
„ zweite „	9759 „

Abweichend von den durch Pressen gewonnenen Oelen verhalten sich die durch Aether aus den Samen extrahirten Fette. Letztere haben durchgehends einen etwas geringeren Wärmewerth als die ausgepressten Oele, was offenbar auf die Aufnahme von Fremdstoffen durch den Aether zurückzuführen ist. Ebenso ist der Wärmewerth des ätherischen Extractes der Blattpflanzen geringer, als bei irgend welchem Fette beobachtet ist. So wurden für verschiedene Aether-Extracte folgende Werthe gefunden:

Leinsamen . .	9262 cal.
Hanfsamen . .	9348 „
Mohnsamen . .	9470 „
Senfsamen . .	9543 „
Rapssamen . .	9594 „
Rübsensamen . .	9604 „
Kleeheuextract .	8926 „
Wiesenheuextract	9136 „

D. Pflanzenwachse.

Japanesisches Wachs von <i>Rhus succedanea</i>	9130 cal.
Myrica-Wachs von <i>Myrica cerifera</i> . . .	9104 „
Carnauba-Wachs von <i>Copernicia cerifera</i> .	10237 „

Das japanesische Wachs besteht fast ausschliesslich aus Dipalmitin. Der Wärmewerth von 1 g Dipalmitin ist 9123 cal.

Das Myrica-Wachs soll, nach Moore¹⁾, vorzugsweise aus freier Palmitinsäure, wenig Myristinsäure und wenig Glyceriden dieser Säuren bestehen. Da der Wärmewerth von 1 g Palmitinsäure 9369 cal., der von 1 g Myristinsäure 9149 cal. beträgt, so kann die angebliche Zusammensetzung des Wachses nicht richtig sein.

1) Husemann und Hilger, Pflanzenstoffe S. 474.

Das Carnauba-Wachs ist wesentlich Cerotinsäure-Ceryläther, dessen Wärmewerth bedeutend höher als der der Fette liegen muss.

III. Kohlehydrate.¹⁾

In folgender Tabelle ist der Wärmewerth der sogenannten Kohlehydrate zusammengestellt, sämmtlich nach den Verbrennungen in der calorimetrischen Bombe ermittelt.

		Mol. Gew.	Wärmewerth	
			Cal.	cal.
			g-Molek.	g
Pentosen:				
Arabinose	$C_5 H_{10} O_5$	150	558,3	3722,0
Xylose	$C_5 H_{10} O_5$	150	561,9	3746,0
Rhamnose	$C_6 H_{12} O_5$	164	718,5	4381,1
Rhamnose, kryst.	$C_6 H_{12} O_5 \cdot H_2O$	182	711,8	3911,0
Fucose	$C_6 H_{12} O_5$	164	712,2	4342,7
Hexosen:				
d-Glukose	$C_6 H_{12} O_6$	180	673,7	3742,6
d-Fructose	$C_6 H_{12} O_6$	180	675,9	3755,0
Galaktose	$C_6 H_{12} O_6$	180	669,9	3721,5
Sorbinose	$C_6 H_{12} O_6$	180	668,6	3714,5
Disaccharide:				
Rohrzucker	$C_{12} H_{22} O_{11}$	342	1352,7	3955,2
Milchzucker	$C_{12} H_{22} O_{11}$	342	1351,4	3951,5
Milchzucker, kryst.	$C_{12} H_{22} O_{11} \cdot H_2O$	360	1345,2	3736,8
Maltose	$C_{12} H_{22} O_{11}$	342	1350,7	3949,3
Maltose, kryst.	$C_{12} H_{22} O_{11} \cdot H_2O$	360	1339,8	3721,8
Trehalose	$C_{12} H_{22} O_{11}$	342	1349,9	3947,0
Trehalose, kryst.	$C_{12} H_{22} O_{11} \cdot 2H_2O$	378	1345,3	3550,3
Trisaccharide:				
Melitose	$C_{18} H_{32} O_{16}$	504	2026,5	4020,8
Melitose, kryst.	$C_{18} H_{32} O_{16} \cdot 5H_2O$	594	2019,7	3400,2
Melecitose	$C_{18} H_{34} O_{17}$	522	2043,0	3913,7
Polysaccharide:				
Glykogen	$(C_6 H_{10} O_5) x$	162x	678,9	4190,6
Cellulose	$(C_6 H_{10} O_5) x$	162x	678,0	4185,4
Stärkemehl	$(C_6 H_{10} O_5) x$	162x	677,5	4182,5
Dextran	$(C_6 H_{10} O_5) x$	162x	666,2	4112,3
Inulin	$C_{96} H_{62} O_{51}$	990	4092,1	4133,5

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 31 S. 285; Bd. 45 S. 305.

Wenn hier die Rhamnose und Fucose, beide von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$, zu den sogenannten Kohlehydraten gerechnet sind, obgleich sie ihrer empirischen Zusammensetzung nach eigentlich nicht hierher gehören, so ist dies mit gutem Vorbedacht geschehen. Beide sind Pentosen und unterscheiden sich von den übrigen Gliedern der Pentosenreihe nur durch Aufnahme einer Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms.

Eine Anzahl der in vorstehender Tabelle enthaltenen Körper ist früher von uns nach der Kaliumchlorat-Methode verbrannt worden, und wir lassen deshalb die nach beiden Methoden gefundenen Werthe hier folgen, ebenso wie es oben bei den Eiweissstoffen geschehen ist:

	jetzt Cal.	KClO ₃ Cal.	Verhältniss- zahl
d-Glukose	673,7	664,6	98,64
Galaktose	669,9	658,6	98,31
Arabinose	558,3	554,2	99,27
Rohrzucker	1352,7	1322,2	97,74
Milchzucker	1351,4	1325,9	98,11
Milchzucker, kryst.	1345,2	1318,7	98,03
Melitose	2026,5	1979,7	97,69
Cellulose	678,0	671,7	99,07
Stärkemehl	677,5	667,9	98,58
Inulin	4092,1	4029,3	98,47

Der Durchschnitt der sämmtlich in gleicher Richtung liegenden Verhältnisszahlen beträgt 98,39. Aehnliches haben wir für die Eiweissstoffe und für die Fette nachgewiesen. Damit ist die Richtigkeit unserer oben S. 369 aufgestellten Behauptung erwiesen, nach welcher die nach der Kaliumchlorat-Methode von uns vor einer Reihe von Jahren ermittelten Werthe relativ richtig gewesen sind, und die verhältnissmässig kleinen Abweichungen nur auf kleine, bei der Ermittlung der Constanten vorgekommene Fehler zurückzuführen sind.

Vergleicht man die Zahlen der Tabelle unter einander, so ergibt sich, dass die gleich zusammengesetzten, isomeren Verbindungen wohl ähnlichen, aber durchaus nicht gleichen Wärmewerth besitzen. So lange die calorimetrischen Messungen nicht den hohen

Grad von Feinheit erlangt hatten, welchen sie gegenwärtig besitzen, konnte man diese Abweichungen auf Zufälligkeiten, auf Beobachtungsfehler, zurückführen, wie dieses von Berthelot geschehen ist. Dem ist jedoch nicht so. Die Abweichungen haben ihre tiefgehende Bedeutung und sind theils durch den inneren Bau der Moleküle, insbesondere aber durch den höheren oder geringeren Grad von Labilität verursacht, wie von mir zuerst erkannt und für eine ganze Reihe von Fällen nachgewiesen worden ist. Dieser höhere Grad von Labilität äussert sich entweder darin, dass die betreffenden Körper leicht durch den Angriff gewisser Agentien zum Zerfall gebracht oder dabei zu inneren Umlagerungen der Atome in Moleküle veranlasst werden. Dabei besitzt der labile Körper ausnahmslos einen höheren Wärmewerth als der stabile.

Von den vier Hexosen $C_6H_{12}O_6$ sind je zwei unmittelbar vergleichbar, einerseits Glukose und Galaktose, welche beide Aldosen sind, und andererseits Fructose und Sorbinose, beide Ketosen. Von den beiden ersteren ist Glukose labiler als Galaktose, da sie leichter von Fermentorganismen zum Zerfall gebracht wird als jene; Glukose gährt leichter, als Galaktose. Die Wärmewerthe beider sind:

Glukose . . .	673,7 Cal.
Galaktose . . .	669,9 „

Ebenso verhalten sich die beiden Ketosen: Fructose und Sorbinose. Fructose ist gegenüber der Sorbinose labil, sie hat ein hohes Gährvermögen, Sorbinose ist stabil, sie ist durch Hefe nicht zum Zerfall zu bringen. Diesem verschiedenen Grade der Stabilität entsprechen die Wärmewerthe:

Fructose . . .	675,9 Cal.
Sorbinose . . .	668,6 „

Auf gleiche Weise können bei Isomeren Umlagerungen der Atome oder Atomgruppen im Baue des Moleküles vorkommen, ohne dass eine Aenderung der Zusammensetzung eintritt. Die labile Maleinsäure $C_4H_4O_4$ geht über in die ihr geometrisch isomere, stabile Fumarsäure. Die Wärmewerthe beider Säuren sind:

Maleinsäure, labil . . .	326,3 Cal.
Fumarsäure, stabil . . .	319,7 „

Auf gleiche Weise verhalten sich Oelsäure und Elaidinsäure, Erucasäure und Brassidinsäure.

Zwei isomere Körper, von denen der eine die Allylgruppe $\text{CH}_2\text{.CH:CH}_2$, der andere die Propenylgruppe CH:CH.CH_3 enthält, gehen durch Wanderung eines Wasserstoffatoms leicht derart in einander über, dass die Allylgruppe sich in die Propenylgruppe verwandelt, während die Umwandlung der Propenylgruppe in die Allylgruppe nicht ausführbar ist. Die Allylverbindungen sind labil im Vergleiche zu den Propenylverbindungen. Dem entsprechen die Wärmewerthe z. B. bei den beiden Isomeren $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$:

Eugenol, Allyldioxybenzol-Monomethyläther . . 1286,9 Cal.

Isoeugenol, Propenyldioxybenzol-Monomethyläther 1278,1 „

Eine ganze Fülle von weiteren Beispielen ist früher gegeben worden¹⁾, auf welche verwiesen sei.

Alle die Vorgänge, um welche es sich hier handelt, und es sind noch viele andere hierher zu rechnen, fasst man mit der allgemeinen Bezeichnung der katalytischen Erscheinungen zusammen, ohne dass es bislang möglich gewesen wäre, dieser Bezeichnung einen bestimmten Begriff unterzulegen.

Die thermochemischen Studien gestatten es, hier eine Lücke der Wissenschaft auszufüllen.

Untersuchen wir zunächst, welche Bedingungen zum Zustandekommen eines katalytischen Processes zu erfüllen sind, so haben wir deren zwei zu unterscheiden:

1. Katalytischen Processen unterliegen nur solche Moleküle, deren Atome sich in einer labilen Gleichgewichtslage befinden.

Im Wasserstoffsperoxyd HO.OH , dem classischen Beispiele für katalytische Vorgänge, befinden sich die Atome im höchsten Grade der Labilität, sie lagern sich mit grösster Leichtigkeit zu Wassermolekülen und Sauerstoffmolekülen zusammen.

Im Zuckermoleküle sind die Atome in labiler Lage, sie ordnen sich mit Leichtigkeit zu den stabileren Molekülen Alkohol und Kohlensäure.

1) Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., math.-phys. Classe, 1892, S. 307. Journ. f. prakt. Chem. (2) Bd. 46 S. 530.

Die Disaccharide, die Tri- und Polysaccharide sind labil im Vergleiche zu den Hexosen und werden mit Leichtigkeit in diese umgewandelt.

In den Estern der einsäurigen Alkohole sind die Atome in labiler Gleichgewichtslage, sie bilden unter Aufnahme der Elemente des Wassers mit Leichtigkeit Säuren und Alkohole.

Für Malein- und Fumarsäure, für Allyl- und Propenylverbindungen ist dieses oben schon gezeigt.

Allen diesen Vorgängen ist Eines gemeinsam. Sie vollziehen sich sämmtlich, ohne Ausnahme, unter Energieverlust.

2. Katalytische Prozesse treten nur ein in Gegenwart eines zweiten Körpers, welcher chemisch an dem Prozesse nicht betheilig zu sein braucht, oder unter Hinzutritt gewisser Energieformen von verschwindend kleiner Grösse.

Der am eingehendsten studirte katalytische Process der Alkoholgährung, welcher sich unter dem Einflusse des Alkoholfermentes der Hefe, *Saccharomyces*, vollzieht, ist nach Pasteur's Vorgänge als ein physiologischer Vorgang dieses Pilzes erklärt worden. Selbstverständlich ist diese Erklärung nur eine Umschreibung, aber keine Erklärung des Begriffes der Gährung.

Liebig¹⁾ betrachtete alle Gährungsprozesse von einem generellen Standpunkte und erklärte die Fermente als in chemischer Umwandlung begriffene Substanzen, deren Atome in den Molekülen in einer zu Umwandlungen führenden Bewegung begriffen sind und diese Bewegung auf die Atome der gährungsfähigen Moleküle fortpflanzen, wodurch diese zu neuen Lagerungen, d. i. zur Bildung von neuen Molekülen, veranlasst werden.²⁾

Wesentlich im Einklange hiermit, definirte C. von Nägeli³⁾ die von Organismen bewirkte Gährung als die Uebertragung von Bewegungszuständen der Moleküle, Atomgruppen und Atome verschiedener das lebende Plasma zusammensetzender Verbindungen, welche hierbei chemisch unverändert bleiben, auf das Gährmaterial,

1) Org. Chem. in Anwendung auf Agricultur u. Physiol. 1840, S. 199.

2) Ann. Chem. 153, 1.

3) Theorie der Gährung (München 1879) S. 29.

wodurch das Gleichgewicht in dessen Molekülen gestört wird und dieselben zum Zerfallen gebracht werden.

Beide Erklärungen haben daher das Gemeinsame: von dem Gährungserreger gehen Schwingungserscheinungen aus, welche die Bewegung auf die Atome des Gährmaterials fortpflanzen und diese in eine Bewegung versetzen, die zu neuen Gleichgewichtslagerungen führt.

Da ganz gleichartige Erscheinungen, welche von Fermentorganismen hervorgerufen werden, auch unter dem Einflusse anderer nicht organisirter Fermente hervorgerufen werden, so muss das Ursächliche in allen Fällen gleich sein. Wenn das von der Hefe ausgesonderte Invertin Rohrzucker in Glukose und Fructose spaltet, wenn das Pepsin der Labdrüsen Eiweissstoffe in Peptone verwandelt, wenn die Secrete des Pankreas Stärkemehl verzuckern, Rohrzucker spalten, Fette in Glycerin und Fettsäuren verwandeln, so sehen wir überall dieselben Wirkungen, welche nur durch gleiche Ursachen herbeigeführt werden können.

Da aber ganz analoge Wirkungen einmal von Fermentorganismen und einmal von nicht organisirten Fermenten ausgeübt werden, so muss man zu dem Schlusse kommen, dass die Fermentorganismen nicht die Gährungen verursachen, weil sie Organismen sind, sondern nur weil sie Träger gewisser Fermente sind. Die Alkoholgährung wird ebensowenig von der Hefe bewirkt, wie die Labzelle das Eiweiss verdaut. Die Alkoholgährung wird durch ein der lebenden Zelle eigenthümliches, aus ihr jedoch nicht abscheidbares und mit ihrem Leben ebenfalls zu Grunde gehendes Ferment bewirkt.

Wenn wir somit die Ursache der verschiedensten Formen der Gährung auf Atomschwingungen, die von Fermenten verursacht werden, zurückzuführen haben, so findet Gleiches bei allen katalytischen Vorgängen statt.

Eine Flocke Fibrin bringt in Lösungen von Wasserstoffsperoxyd lebhaftes Aufschäumen von entweichendem Sauerstoff und Bildung von Wasser hervor, weil die von der Fibrinflocke ausgehenden Schwingungen das ohnehin höchst labile Gleichgewicht der Atome im Wasserstoffsperoxyd erschüttern und dadurch die Neulagerung der Atome herbeiführen.

Kommen andere Körper, die sich ebenfalls in einem labilen Zustande befinden, mit Wasserstoffsperoxyd zusammen, wie Silberoxyd, Goldoxyd, Bleisperoxyd, so werden die Atomschwingungen so gross, dass sie sich auf die Atome des die Zersetzung bedingenden Körpers fortpflanzen und die Moleküle desselben gleichfalls zum Zerfalle bringen.

Eine Blase von salpetriger Säure genügt, um unbegrenzt grosse Mengen von Oelsäure in Elaidinsäure zu verwandeln, weil diese die Atome der Oelsäure in solche Schwingungen versetzt, durch welche sie sich in jene Säure verwandelt.

Ueberall sehen wir Bewegung, d. i. Hinzutritt von irgend einer Form von Kraft, als das Ursächliche der katalytischen Erscheinungen.

Auf gleiche Ursache ist auch die unter heftigster Explosion erfolgende Zersetzung des Kaliumchlorates durch Schwefel zurückzuführen. Die beim Zusammenreiben beider unter furchtbarer Gewalt erfolgende Zersetzung ist häufig durch die beim Reiben frei werdende Wärme erklärt worden. Jedoch durchaus mit Unrecht. Nach eigenen Untersuchungen lässt sich ein Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefel bis über den Schmelzpunkt des Schwefels erhitzen, ohne dass Explosion eintritt. Erst bei einer Temperatur von 142° C. tritt, bei vorsichtigem Erwärmen, eine ganz gefahrlose Verpuffung ein.

Nitroglycerin explodirt auf Schlag mit furchtbarer Gewalt, während es auf glühenden Kohlen gefahrlos verbrennt. In beiden Fällen ist daher nicht die durch Reibung oder die durch Schlag bewirkte Temperatursteigerung das Ursächliche, sondern es müssen, um eine Explosion eintreten zu lassen, die Atome der Moleküle durch die dabei wirkenden mechanischen Kräfte in Schwingungen, die zur gewaltsamen Zertrümmerung der Moleküle führen, versetzt werden.

Von höchstem Interesse sind auch die von Abel¹⁾ und von Champion und Pellet²⁾ gemachten Ermittlungen über die Fortpflanzung der Explosionen bei Explosivkörpern. Bringt man in das eine Ende einer 2,4 m langen Glasröhre eine geringe Menge von

1) Compt. rend. Bd. 69 S. 105; Bd. 78 S. 1227, 1301, 1362, 1432.

2) Compt. rend. Bd. 75 S. 210.

Jodstickstoff und lässt diesen explodiren, so pflanzt sich die Explosion auf den Jodstickstoff fort, welcher sich am entgegengesetzten Ende der Röhre befindet. Hier kann von einer Wirkung der Wärme nicht die Rede sein. Nur die Schwingungen, welche von dem Explosionsherde ausgehen, können die Explosion am anderen Ende der Röhre veranlassen.

Zur Auslösung der Explosion sind aber Schwingungen von ganz bestimmter Grössenordnung erforderlich. Jodstickstoff, auf die tiefen Saiten eines Saiteninstrumentes gebracht, explodirt beim Anstreichen nicht, während derselbe auf den hohen Saiten beim Anstreichen sofort zur Explosion kommt.

Der eine Explosivkörper ruft durch seine Explosion nicht die jedes anderen hervor, sobald derselbe nicht die dem zweiten synchronischen Schwingungen hervorruft.

Ebenso wie hier die von einem Körper ausgehenden Schwingungen die Atome des anderen Körpers in solche Schwingungen versetzen, dass die Moleküle desselben zum Zerfalle kommen, so ist es auch bei den Fermenten gegenüber den gährungsfähigen Körpern, bei der salpetrigen Säure gegenüber der Oelsäure, bei dem Fibrin, dem Silberoxyd gegenüber dem Wasserstoffsperoxyd, den verdünnten Säuren gegenüber dem Zucker, dem Stärkemehl, der Cellulose u. s. w.; von allen diesen Körpern müssen Schwingungen von ganz bestimmter Tonhöhe ausgehen, um die labilen Moleküle dieser Körper zum Zerfall zu bringen.

Zu den katalytischen Wirkungen rechnete Berzelius auch die Bildung des Aethers aus Alkohol und Schwefelsäure. Nachdem aber der chemische Vorgang der Aetherbildung erkannt worden ist, hat man diese Art der Katalyse fallen gelassen. Man ist aber entschieden zu weit gegangen, wenn gewisse andere Prozesse ebenfalls auf rein chemischem Wege erklärt werden sollen.

Verdünnte Säuren bewirken die Spaltung des Zuckers in Glukose und Fructose, verdünnte Schwefelsäure verwandelt Cellulose sowie Stärkemehl in Glukose. Da nun Cellulose in concentrirter Schwefelsäure sich löst, und da diese Lösung auf Zusatz von Wasser Dextrose liefert, so soll die Wirkung der verdünnten Säuren auf Cellulose auf einer vorübergehenden Bildung von Celluloseschwefelsäure und einer darauf folgenden Zersetzung der entstandenen Cellulose-

schwefelsäure durch Wasser beruhen. Dies kann unmöglich richtig sein. Denn die Bildung der Celluloseschwefelsäure erfolgt nur bei Abwesenheit von Wasser. Da sie bei Gegenwart von Wasser nicht entstehen kann, so kann auch die Verzuckerung der Cellulose in verdünnten Flüssigkeiten nicht unter dem Einflusse der Celluloseschwefelsäure erfolgen. Das Gleiche gilt von der von verdünnten Säuren bewirkten Inversion des Zuckers, von der Verzuckerung des Stärkemehles durch verdünnte Säuren, von der unter dem Einflusse verdünnter Säuren erfolgenden Spaltung der Ester, der Glukoside u. s. w. Dazu kommt noch, dass diese Prozesse unter dem Einflusse aller Säuren verlaufen, von denen der Cellulose- und Stärkemehlschwefelsäure entsprechende Verbindungen nicht bekannt sind und aller Wahrscheinlichkeit nach auch nicht existiren. Die Wirkung der Säuren auf den Zucker ist die gleiche wie die des Invertins, die Wirkung derselben auf Stärkemehl ist dieselbe wie die der Diastase. Die Säurewirkung auf Zucker, Stärkemehl, Cellulose ist daher ebenso gut eine katalytische wie die jener Fermente, und es werden durch Schwefelsäure, Salzsäure, Oxalsäure gerade so Schwingungen in den Molekülen jener Stoffe hervorgerufen, wie dieses bei der Oelsäure durch salpetrige Säure geschieht.

Katalytische Wirkungen können daher durch die verschiedensten Körper, die chemisch nicht das Geringste miteinander gemein zu haben brauchen, herbeigeführt werden, auch können manche derselben durch directe Kraftübertragung, durch Stoss, Reibung, Schlag veranlasst werden. Das Wesentliche ist nur, dass die die Katalyse bewirkenden Körper im Stande sind, eine gewisse Bewegung in den Atomen der der Katalyse verfallenden Moleküle zu veranlassen.

Der Begriff der Katalyse lässt sich daher dahin zusammenfassen:

Katalyse ist ein Bewegungsvorgang der Atome in Molekülen labiler Körper, welcher durch Hinzutritt einer von einem anderen Körper ausgesandten Kraft erfolgt, und, unter Verlust von Energie, zur Bildung von stabileren Körpern führt.

Es würde bei diesem Gegenstande nicht so lange verweilt worden sein, wenn die katalytischen Vorgänge nicht eine so überaus wichtige Rolle im Leben der Pflanzen wie der Thiere spielten. Der

ganze Verdauungsprocess der Thiere, von der ersten Aufnahme der Nahrung in der Maulhöhle bis zur Ausstossung der Excremente durch den After, ist eine ununterbrochene Folge von katalytischen Processen. Ganz gleiche Vorgänge haben wir in der Pflanze, bei deren erstem Keimleben Stärkemehl, Fett, Eiweiss durch katalytische Vorgänge in andere Verbindungen übergeführt wird. Auf katalytischen Vorgängen beruht die Möglichkeit der Wanderung vieler Pflanzensubstanzen, sowie die Möglichkeit der Resorbirbarkeit der im Thierkörper löslich gewordenen Stoffe.

Ist dieses erkannt, so bleibt nur noch ein Schritt zu thun, um vielleicht die Entstehung aller organischen Substanz auf katalytische Vorgänge zurückzuführen.

Als erste Bildungsproducte der Pflanzen werden gewöhnlich Stärkemehl und Fett angenommen, da sie in dem Chlorophyll führenden Protoplasma der Pflanze gefunden werden. Entstehen diese aber unmittelbar aus Kohlensäure und Wasser unter Abscheidung von Sauerstoff? Es erscheint vielmehr sehr viel wahrscheinlicher, dass nach v. Baeyer's geistvoller Hypothese Kohlensäure CH_2O_3 , unter Verlust von einem Sauerstoffmoleküle, in Formaldehyd CH_2O , einen der reactionsfähigsten Körper, verwandelt wird. Während nun v. Baeyer den Formaldehyd einfach zu Zucker und derartige Körper sich polymerisiren lässt, nehme ich an, dass der Formaldehyd zunächst zu einem Bestandtheile der Protoplasma-Moleküle werde, unter Anlagerung seiner Atome an im Protoplasma-Moleküle vorhandene Kerne neue Protoplasma-Moleküle bilde, und dass ausserdem Reductionsproducte der Salpetersäure, resp. Ammoniak, in die Protoplasma-Moleküle eintreten, wodurch dieselben zu, nach unseren Begriffen, gewaltiger Grösse heranwachsen können.

Erfolgt nun, durch katalytischen Anstoss, ein Zerfall der labilen Protoplasma-Moleküle, so kann aus deren Zerfalle Eiweiss, Stärkemehl, Fett hervorgehen, während ein Kern übrig bleibt, an den sich von neuem Formaldehyd und ammoniakartige Moleküle anlagern können, um neue Protoplasma-Moleküle zu bilden. Es wird immer von dem Stoffwechsel des Protoplasma gesprochen, ohne dass jemals der Versuch zu einer Erklärung der den Stoffwechsel bedingenden Vorgänge gemacht worden sei. Mir scheint die natürlichste Erklärung desselben in Vorstehendem gegeben zu sein.

Dann gewinnt es aber ausserordentlich an Wahrscheinlichkeit, dass der Stoffwechsel der thierischen Zelle auf gleichen Ursachen beruht, mit dem einzigen Unterschiede, dass dieser selbstverständlich kein Formaldehyd, sondern organische Substanz im Plasmaströme des Blutes zugeführt und von den Plasmamolekülen der Zelle resorbiert wird. Auch hier bauen sich grosse Plasmamoleküle, von vielleicht verschiedener Constitution, auf, die unter dem Einflusse katalytischer Wirkungen, die in jeder einzelnen Zellenart verschiedene sein können, zerfallen und dabei Eiweiss, Fett, Zucker und andere Stoffe abspalten, unter Zurücklassung eines regenerationsfähigen Kernes, der sich durch Aufnahme von geeigneter organischer Substanz wieder in Plasmamoleküle zurückverwandelt.

Gleichzeitig mit den katalytischen Vorgängen müssen in den lebenden Zellen entgegengesetzt verlaufende stattfinden. Die katalytischen Vorgänge führen ausnahmslos zum Zerfalle von complicirt gebauten zu einfacher zusammengesetzten Molekülen, unter Verlust an Energie. Wir sehen aber, wie im Pflanzenkörper aus Zucker Cellulose, wie aus Asparagin und Glutamin Eiweiss, wie im Thierkörper aus Peptonen Albuminate entstehen. Mit einem Worte: wir haben es hier mit synthetischen Vorgängen zu thun, und solche synthetische Vorgänge bedingen nicht allein die Entstehung jener Verbindungen, sondern es kommt ihnen eine viel grössere Bedeutung zu. Sie allein ermöglichen die Entstehung der Protoplasma-Moleküle.

Zwischen katalytischen und synthetischen Wirkungen findet aber der weitere Unterschied statt, dass bei ersteren regelmässig ein Freiwerden von Energie erfolgt, während letztere mit einer Aufspeicherung von Energie verbunden sind.

Den in Synthese begriffenen Körpern muss Energie zugeführt werden. Dies kann in den grünen Chlorophyllzellen durch Lichtwirkung geschehen, in allen übrigen Zellarten durch den Zerfall anderer organischer Substanz, oder auf Kosten der bei den katalytischen Processen freiwerdenden Energie. Sollte im Haushalte der Natur ein derartiges Gleichgewicht der Kräfte vorhanden sein, dass die katalytischen Vorgänge soviel Energie freiwerden lassen, wie zur Vollziehung der synthetischen erforderlich ist?
