

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

5) Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes im menschlichen Körper.

Von der Annahme ausgehend, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxydationswirkungen ebenso zu Stande kommen, wie diejenigen, welche unter Beihilfe des Wassers der gleiche Sauerstoff ausserhalb des Organismus bei gewöhnlicher Temperatur auf unorganische und organische Materien hervorbringt, habe ich, wie diess in meiner Abhandlung „Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff“ unlängst erwähnt worden, schon lange mich bemüht, Ozon und Wasserstoffsuperoxyd im menschlichen Körper aufzufinden, ohne dass mir diess bis jetzt gelungen wäre. Es sind aber auch in der erwähnten Arbeit die Gründe angegeben, wesshalb im Blute weder O noch HO_2 als solche bestehen können, selbst wenn sie in dieser thierischen Flüssigkeit wirklich auftreten sollten.

Da es eine Anzahl sonst leicht oxydirbarer Substanzen giebt, neben welchen das Wasserstoffsuperoxyd längere Zeit unzersetzt zu bestehen vermag, wie uns hievon die Pyrogallussäure ein auffallendes Beispiel liefert, so hoffte ich, in solchen thierischen Flüssigkeiten, deren sämtliche organische Bestandtheile gegen HO_2 so gut als völlig gleichgiltig sich verhalten, das besagte Superoxyd auffinden zu können. Würde nämlich diese Sauerstoffverbindung auch nur in sehr geringen Mengen irgendwo im Thierkörper angetroffen werden, so lieferte nach meinem Dafürhalten ein solches Vorkommen den thatsächlichen Beweis, dass meiner Annahme gemäss die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Organismus hervorgebrachten Oxydationswirkungen genau so wie diejenigen ausserhalb des Körpers stattfinden, d. h. dass jenen wie diesen diejenige Zustandsveränderung des neutralen Sauerstoffes vorausgienge, welche ich die che-

mische Polarisation dieses Elementes zu nennen pflege. Es würde mit andern Worten aus einem solchen Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes geschlossen werden dürfen, dass die im Organismus stattfindenden Oxydationsvorgänge an dieselben Bedingungen geknüpft seien, unter welchen die als typisch zu betrachtende langsame Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Stande kommt, bei welcher bekanntlich neben dem Ozon auch immer das ihm complementäre Θ im Wasserstoffsuperoxyd auftritt.

Wenn nun nach meinen früheren Versuchen das Blut Materien enthält, neben welchen weder das Ozon, noch auch das Wasserstoffsuperoxyd bestehen kann, so ist diess anders mit dem menschlichen Harne, dessen hauptsächlichste organische Bestandtheile: der Harnstoff und die Harnsäure oder der Salze gegen HO_2 gleichgiltig sich verhalten, wie ich mich hiervon durch Versuche mit diesen Substanzen zur Genüge überzeugt habe. Gelangten daher von irgend woher in den Harn auch nur kleine Mengen von Wasserstoffsuperoxyd, so würde diese Verbindung nicht wie im Blute (durch die Blutkörperchen) sofort wieder zerstört, sondern neben den organischen Harnbestandtheilen fortbestehen und somit auch durch die geeigneten Mittel nachgewiesen werden können.

Eines der allerempfindlichsten Reagentien auf HO_2 ist sicherlich der Jodkaliumkleister in Verbindung mit einem gelösten Eisenoxydulsalze, wodurch sich noch ein Milliontel Superoxydes im reinen Wasser mit Sicherheit erkennen lässt; wie man aber leicht einsieht, kann es trotz dieser so grossen Empfindlichkeit doch nicht dazu dienen, die Anwesenheit von HO_2 auch im Harne nachzuweisen, falls in demselben nur kleine Mengen Superoxydes vorkommen sollten. Es würde die kleine durch HO_2 ausgeschiedene Menge Jodes durch die gleichzeitig im Harne vorhandene Harnsäure,

deren Salze und das Harnpigment sofort wieder gebunden und daher der Kleister nicht gebläut werden können. Man kann sogar dem frischen Harne noch merkliche Mengen verdünnten Wasserstoffsuperoxydes beifügen, ohne dass ein solches mit Jodkaliumkleister vermengtes Gemisch beim Zufügen verdünnter Eisenvitriollösung im Mindesten sich bläuet, wobei es jedoch von selbst sich versteht, dass eine Bläuung eintritt, falls dem Harn eine hinreichend grosse Menge Wasserstoffsuperoxyd beigemischt worden.

Vor einiger Zeit habe ich ausser dem Jodkaliumkleister noch einige andere höchst empfindliche Reagentien auf H_2O_2 kennen gelernt, welche theils auf reducirenden, theils auf oxydirenden Wirkungen dieses Superoxydes beruhen und wobei intensive Farben entweder auftreten oder verschwinden. Ein Reagens der letzteren Art ist die Indigotinktur, auf welche stark verdünntes Wasserstoffsuperoxyd höchst langsam entbläuend einwirkt, diess aber unter Mitwirkung kleiner Mengen einer Eisenoxydulsalzlösung ziemlich rasch thut. Enthält Wasser z. B. nur ein Hunderttausendtel H_2O_2 und wird diese Flüssigkeit durch die besagte Tinktur deutlichst gebläut, so erscheint noch nach Stunden die Färbung des Gemisches unverändert; fügt man ihm aber nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so entbläut es sich in kurzer Zeit vollständigst und auf diese Weise lässt sich im Wasser noch ein Halbmilliontel H_2O_2 entdecken.

Wie schon in einer voranstehenden² Mittheilung angegeben worden, ist die durch Wasserstoffschwefel entbläute Indigotinktur in Verbindung mit einer Eisenoxydulsalzlösung ein anderes höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd und eben die beiden letztgenannten Mittel sind es, deren ich mich bei meinen Untersuchungen des Harnes auf einen etwaigen Gehalt desselben an H_2O_2 bediente, nachdem ich mich vorher durch zahlreiche Versuche vergewissert hatte, dass mit den besagten Reagentien selbst

äusserst kleine, dem Harn absichtlich beigemischte Mengen von HO_2 noch deutlichst sich nachweisen liessen und somit erwiesen war, dass die im Harne vorhandenen oxydirbaren Bestandtheile keinen hemmenden Einfluss auf diese so charakteristischen Reactionen des Wasserstoffsuperoxydes ausüben.

Tröpfelt man zu etwa 200 Grammen frisch gelassenen Harnes so viel Indigolösung, dass das Gemisch eine deutlich grüne Färbung zeigt und theilt man nun dasselbe in zwei gleiche Hälften, zu einer derselben 15—20 Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung fügend, so wird diese Harnportion bald heller grün oder bräunlichgelb erscheinen, welche Farbenveränderung selbstverständlich von einer theilweisen oder gänzlichen Zerstörung der Indigotinktur herrührt, während dagegen die eisensalzfreie Hälfte ihre anfängliche grüne Färbung noch immer zeigt. Lässt man in 30—40 Gramme frischen Harnes 8—12 Tropfen durch Wasserstoffschwefel genau entfärbter Indigotinktur fallen, so wird das Gemisch anfangs sich nicht bläuen, diess aber beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung sofort thun.

Aus den voranstehenden Angaben ersieht man, dass diese beiden Reactionen des Harnes: Zerstörung der Indigotinktur und Bläuung der gleichen durch Wasserstoffschwefel entfärbten Lösung unter Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes bewerkstelligt, Oxydationswirkungen sind, welche das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnen, wesshalb ich auch geneigt bin anzunehmen, dass im Harne, wenn auch nur äusserst kleine, doch noch nachweisbare Mengen dieses Superoxydes enthalten seien. Um jedoch über die Richtigkeit dieser Annahme keinen Zweifel übrig zu lassen, habe ich mich bemüht, noch weitere thatsächliche Gründe dafür aufzufinden und wie ich glaube, sind nachstehende Angaben als solche zu betrachten.

Bekanntlich wird HO_2 durch SO_2 sofort zu Wasser

reducirt und wenn nun die vorhin erwähnten Reactionen des Harnes von kleinen in ihm enthaltenen Mengen Wasserstoffsuperoxydes herrühren, so wird derselbe, mit entsprechend kleinen Quantitäten SO_2 vermischt, besagte Wirkungen nicht mehr hervorbringen können, was in der That auch der Fall ist. Zu einem gleichen Behufe habe ich mir eine Flüssigkeit künstlich bereitet, welche die vorhin genannten Harnreactionen auf das Genaueste nachahmt und in der nur äusserst geringe Mengen Wasserstoffsuperoxydes enthalten sind. Hat man reinstes Wasser auch nur wenige Sekunden lang mit amalgamirten Zinkspähnen und atmosphärischer Luft zusammengeschüttelt, so enthält dasselbe schon so viel HO_2 , um entweder den Jodkaliumkleister, oder die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinktur beim Zufügen einiger Tropfen Eisenvitriollösung augenblicklich auf das Deutlichste bläuen zu können. Ebenso wird ein in der erwähnten Weise erhaltenes HO_2 -haltiges und durch Indigolösung noch deutlich gebläutes Wasser unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung in kurzer Zeit entfärbt. Vermengt man so oder auf irgend eine andere Weise bereitetes höchst verdünntes Wasserstoffsuperoxyd mit einer hinreichend grossen Menge gelösten harnsauren Kali's oder Natron's, so ist das Gemisch nicht mehr fähig, unter Beihilfe eines Eisenoxydulsalzes den Jodkaliumkleister zu bläuen (der Anwesenheit des harnsauren Salzes halber), wohl aber zeigt dasselbe das Vermögen, wie der Harn Jodstärke oder Jodwasser zu entfärben. Das gleiche Gemisch vermag jedoch unter Mitwirkung der Eisenvitriollösung sowohl das gelöste Indigoblau zu zerstören, als auch die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinktur zu bläuen und kaum wird es der Angabe bedürfen, dass die schweflige Säure besagtem künstlichem Gemisch die Fähigkeit entziehe, die besagten Reactionen zu verursachen.

Diese vollkommene Uebereinstimmung der Wirkungs-

weise des Harnes mit derjenigen des künstlichen Gemisches beruht nach meinem Dafürhalten auf der gleichen Ursache und da es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass es das Wasserstoffsuperoxyd des besagten Gemisches sei, durch welches die beiden Arten von Indigotinktur, die eine entbläut, die andere gebläut wird, so lässt sich wohl nicht daran zweifeln, dass auch der frische Harn die gleichen Reactionen vermöge seines HO_2 -Gehaltes hervorbringe.

Der Umstand, dass dieser Gehalt nur ein sehr kleiner ist, benimmt, wie mir scheint, der Thatsache nichts von ihrer theoretischen Bedeutung; denn offenbar handelt es sich hier mehr um das „Was“, als um das „Wieviel“, weil das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes im Thierkörper für sich allein schon den thatsächlichen Beweis liefern würde, dass den im Organismus stattfindenden und scheinbar durch den neutralen atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligten Oxydationen Zustandsveränderungen vorausgehen, vollkommen gleich denen, welche wir in so vielen andern Fällen langsamer Verbrennung an dem gleichen Elemente Platz greifen sehen. Es darf daher, wie ich glaube, das erwähnte Vorkommen des Wasserstoffsuperoxydes als eine Thatsache betrachtet werden, welche für die Theorie der thierischen Respiration von Bedeutung ist und die ich deshalb auch der besondern Aufmerksamkeit der Physiologen empfehlen möchte.

In einer der voranstehenden Abhandlungen „Ein Beitrag zur nähern Kenntniss des Harnes“ ist die Thatsache erwähnt, dass HO_2 , frisch gelassenem Harne beigemischt, die Trübung und die immer damit beginnende Nitritbildung dieser Flüssigkeit verzögere und ich will nachträglich noch beifügen, dass nach meinen Versuchen diese Veränderungen des Harnes um so später eintreten, je mehr ihm anfänglich Wasserstoffsuperoxyd beigemischt worden. Ebenso wurde in der besagten Mittheilung bemerkt, dass Harn, von der

gleichen Person zu verschiedenen Zeiten gelassen, unter sonst gleichen Umständen verschieden lange Zeiten erfordere, um trübe und nitrithaltig zu werden. Da nun meinen Beobachtungen zufolge der zu verschiedenen Zeiten gelassene Harn die oben erwähnten, das Wasserstoffsuperoxyd kennzeichnenden Reactionen nicht immer gleich stark hervorbringt, so darf man wohl hieraus schliessen, dass auch der Gehalt dieser Flüssigkeit an HO_2 veränderlich, bald grösser, bald kleiner sei. Auf welche Weise besagtes Superoxyd die Trübung und Nitritbildung auch immer verzögern mag, so erklärt sich jedenfalls aus einem solchen Einflusse ziemlich einfach die Thatsache, dass der zu verschiedenen Zeiten abgesonderte Harn unter sonst gleichen Umständen verschieden lange Zeiten zu seiner Trübung und spontanen Nitritbildung braucht.

Meine Untersuchungen haben ferner gezeigt, dass das dem Harne absichtlich beigemischte HO_2 allmählig sich vermindert und völlig verschwunden ist, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben und nitrithaltig zu werden, welches Verhalten auch der natürliche Harn zeigt.

Aus den Angaben dieser und einer voranstehenden Abhandlung erhellt nun, dass die hauptsächlichsten bis jetzt erkannten Veränderungen, welche der Harn während seiner sogenannten Gährung erleidet, die folgenden sind:

- 1) Verschwinden seines Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd, was ohne Zweifel die Oxydation irgend eines andern Harnbestandtheiles zur Folge hat.

- 2) Auftreten pilzartiger Materien, welche sofort reducierend auf das im Harn enthaltene Nitrat einwirken, dasselbe erst in Nitrit verwandelnd und dann auch dieses Salz völlig zerstörend, wodurch selbstverständlich auch die reducierenden Pilzmaterien eine chemische Veränderung erleiden müssen.

3) Umsetzung des Harnstoffes in kohlensaures Ammoniak unter Aufnahme von Wasser und Bildung einer fluorescirenden Materie.

Es ist für mich jedoch keinem Zweifel unterworfen, dass während der Harngährung noch viele andere chemische Vorgänge stattfinden, von welchen wir bis jetzt Nichts wissen.

Zum Schlusse dieser Mittheilung nur noch eine kurze Bemerkung, die ich nicht unterdrücken möchte. Man wird es vielleicht für eine Uebertreibung halten, wenn ich vom Harn zu behaupten wage, dass in ihm eine ganze chemische Welt eingeschlossen sei. Unorganische und organische Materien sind darin in der mannigfaltigsten Wechselwirkung begriffen, finden Bildungen und Wiederzerstörungen organischer Wesen statt und spielen überhaupt in dieser wunderbaren Flüssigkeit chemische, physikalische und physiologische Thätigkeiten so bunt durcheinander, dass es nach meinem Dafürhalten kaum ein anderes thierisches Secret geben dürfte, welches einen so reichen Stoff der Forschung darböte, als diess der menschliche Harn thut. Schon seit geraumer Zeit mit diesem Gegenstand beinahe täglich beschäftigt, dürfte ich wohl berechtigt sein, dessen Bedeutung auf's Neue hervorzuheben und der Ansicht Ausdruck zu geben, dass wir von einer erschöpfenden Kenntniss des Harnes und seiner freiwilligen Veränderungen noch weit entfernt seien.

Herr Jolly hält einen Vortrag:

1) Ueber die Ausdehnung des Wassers von
30° C. bis 100° C.

Die Volumenänderungen des Wassers durch die Wärme sind seit Hallström wiederholt Gegenstand exacter experi-