

# ANORGANISCHE FERMENTEN

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

Sedert lang is overeenkomst opgemerkt tusschen de zoogenoemde katalyse, waardoor met name fijn verdeelde metalen, zooals platina-spons, chemische omzettingen tot stand brengen, waarin zij oogenschijnlijk zelf niet deelen en tusschen de werkingen van sommige opgeloste eiwitachtige verbindingen (fermenten, enzymen) waardoor plantaardige en dierlijke stoffen tot chemische veranderingen genoopt worden.

Bekende voorbeelden van deze laatsten zijn: de diastase in ontkiemend graan, die zetmeel in suiker omzet; het ptyaline uit het speeksel dat 't zelfde doet en het pepsine uit het maagsap, waardoor eiwitstoffen tot peptonen overgaan.<sup>1</sup>

Toch wist men niet, dat de overeenstemming zoo groot was, dat men de katalysators uit de anorganische chemie *fermenten* zou kunnen noemen, wat G. BREDIG te Heidelberg thans doet, op grond van de door hem en zijne leerlingen verrichte onderzoekingen, waarvan in het volgende het voornaamste zal worden medegedeeld.

Aan genoemden onderzoeker was het gelukt colloïdale oplossingen van metalen te verkrijgen langs physischen weg. Dit heeft het voordeel,

<sup>1</sup> Van deze fermentwerkingen neemt men als verschillend aan de eigenlijke gistings- en rottingsprocessen, waarin het initiatief der omzettingen van laag bewerkte wezens (bacteriën) uitgaat. Doch sedert BUCHNER (1897) heeft aangetoond, dat de alcoholische gistingscellen een ferment afscheiden (de zoogenoemde zymase), dat suiker in alcohol en koolzuur splitst, mag men de hoop koesteren, dat deze onderscheiding vervallen kan en weldra *elk* gistings- en rottingsproces als fermentwerking kan worden opgevat.

dat het water, waarin het metaal verdeeld is, geen andere stoffen (zouten, zuren, enz.) bevat, zooals het geval is, wanneer men het metaal door chemische werking afscheidt. Daar hij nu aan een dergelijke platina-oplossing katalytische werkingen waarnam, gelijk die van platinaspons bekend zijn, en men hier de hoeveelheid van de werkzame stof gemakkelijk bepalen kon, kwam hij op het denkbeeld hieraan de katalyse nader te bestudeeren en met ferment-werkingen te vergelijken.

Het zal dienstig zijn, eerst bij BREDIG's colloïdale metaaloplossingen stil te staan.

Gelijk gezegd is, verkreeg hij die langs zuiver physischen weg en wel door de zoogenoemde verstuiving van metaaldraden, tusschen welke men door een sterken stroom een electrischen lichtboog doet ontstaan. BREDIG nu plaatste zijn electroden, waarvoor hij draden nam van zink, lood, zilver, platina of goud, onder zuiver water en zag dan, bij genoegzaam sterken electrischen stroom, het water donkere kleuren aannemen, ten gevolge van de daarin zwevende uiterst fijne metaaldeeltjes. Als men een der genoemde edele metalen genomen heeft is de verdeling zoo fijn, dat het water gekleurd door papieren filtra loopt en met name bij platina weken lang behoeft om door staan helder te worden. Kennelijk berust het verschijnsel hierop, dat de metaaldampen van den lichtboog in het koude water oogenblikkelijk verdicht worden tot nevels. De overgang van den gasvormigen in den vasten, amorphen staat gaat zoo vlug in zijn werk, dat de vloeibare aggregatietoestand overgeslagen of althans zoo snel doorloopen wordt, dat de droppels geen tijd hebben om bijeen te vloeien.

Dat men met geen *ware* oplossingen te doen heeft, maar met zoogenoemde colloïdale, zooals gom en stijfzel die met water geven, blijkt uit de eigenschappen.

BREDIG beschrijft o. a. uitvoerig zijn goudoplossing, waarvoor hij door gouddraden een stroom liet gaan met een spanning van 30—40 Volt en een dichtheid van 6—10 Ampère. Het water werd prachtig purperrood tot purperblauw gekleurd en zelfs na maanden lang staan verloor het die kleur niet en evenmin door filtreren.

Voegt men zuren, alkaliën of zouten toe, in 't algemeen stoffen die in oplossing den galvanischen stroom geleiden, bijgevolg zich in ionen splitsen; dan wordt het goud als een onoplosbaar donker blauw poeder afgezet en gaat de purperroode kleur van 't vocht, allereerst in een blauwe over. Daarentegen wordt de goudoplossing door stoffen die geen electrolyten zijn (bij de oplossing zich dus niet in ionen

splitsen), zooals rietsuiker, aceton, ureum, enz., *niet* neergeslagen. Ammonia doet het, maar zeer langzaam, wat in overeenstemming is met het feit dat het een slechte electrolyt is.

Laat men de goudoplossing bevrozen of door langzame verdamping opdrogen, dan zet het goud zich eveneens als zwartblauw poeder af. Dit poeder verkrijgt door wrijven fraaien goudglans.

Men kan het neerslaan van 't goud door electrolyten of bevrozen verhinderen, door bijvoeging van gelatine. Doch slaat men nu het laatste neer door alcohol, dan gaat het metaal mee, met de gelatine een goudlak vormend. Saam met de gelatine kan men 't goud ook weer in oplossing brengen.

Vochten met overeenkomstige eigenschappen verkreeg BREDIG door den electrischen lichtboog met zilver- en met platinadraden. Reeds bij uiterst gering metaal-gehalte slorpen deze bijna volkomen het licht op (volgens de onderzoekingen van DRUDE is 't lichtopslorpend vermogen der metalen zeer groot) en worden door electrolyten neergeslagen. De zilveroplossing is bruingroen, bij zeer sterke verdunning geel als Rijnwijn, wat in overeenstemming is met de ervaring dat men glas door zilver geel kan kleuren.

De platina-oplossing is lichtbruin en gedroeg zich als een katalysator, daar het uit waterstofperoxyde zuurstof deed vrijkomen, een eigenschap, die naar men weet platinaspons, het vaste metaal dus in fijn verdeelden staat, ook bezit. Evenals dit laatste doet zij ook knalgas ontploffen.

Allereerst werd nu de gevoeligheid der katalytische werking onderzocht en gevonden, dat bij een verdunning van 194.8 milligram platina (d. i. het atoomgewicht in milligrammen) in 70 duizend liter water de colloïdale oplossing nog duidelijk op waterstofperoxyde werkte en daarvan meer dan de millioenvoudige hoeveelheid ontleedde. De snelheid der ontleding nam in alkalische oplossing eerst toe tot een zeker maximum en nam daarna langzamerhand af. Ditzelfde is ook waargenomen door JACOBSON aan emulsine, het oplosbaar ferment uit de bittere amandelen, toen hij daarmee in alkalische oplossing waterstofperoxyde in water en zuurstof splitste. Een ander punt van overeenkomst tusschen platina-katalyse en de werking van een organisch ferment is dit, dat mettertijd de werking vanzelf verandering ondergaat. Bij het colloïdale platina gaat dit evenwel zoo langzaam, dat dit van geen invloed is op de proeven. In aangezuurde oplossing neemt de snelheid der zuurstofontwikkeling uit het waterstofperoxyde

met de sterkte der platina-oplossing toe en wel wordt zij driemaal grooter bij verdubbeling van de concentratie. De snelheid der ontleding stijgt voorts met de temperatuur: voor elke verhooging met  $10^{\circ}$  C. wordt zij 1.7 maal grooter. Ook laat deze zich vermeerderen door bijvoeging van sommige stoffen. In alkalische oplossing werken versnellend: bruinsteen en loodperoxyde; in zure oplossing het inbrengen van sommige metalen: lood, nikkel, koper en ijzer en wel in klimmende mate naar de hier gegeven volgorde.

Het licht schijnt geen merkbaare invloed op de platina-katalyse te hebben.

Is de analogie met de werking van organische fermenten uit het bovenstaande onmiskenbaar, nog duidelijker blijkt zij hieruit, dat zelfs geringe sporen van vergiften zoowel gisting als katalyse verlammen.

Reeds  $\frac{27}{1000}$  ste milligram blauwzuur (d. i. een millioenste van het in grammen uitgedrukt moleculairgewicht) brengt in een liter der vloeistof een merkbare vertraging van de ontleding van het waterstofperoxyde te weeg; bijna even sterk is de invloed van zwavelwaterstof en nog veel sterker die van sublimaat.<sup>1</sup> En, even als bij gisting- en fermentwerkingen, heeft men ook bij die van het colloïdale platina de bijzonderheid, dat dit, bij geringe toevoeging van blauwzuur, na eenigen tijd weer op zijn verhaal komt, m. a. w. weer met de oorspronkelijke snelheid werkt. Overigens zijn niet alle »vergiften» voor het colloïdale platina dit ook voor de organische fermenten en omgekeerd, zij 't dan ook dat zij vele gemeen hebben.

Voor 't nauwkeurig onderzoek werd een colloïdale platina-oplossing (bevattende per Liter een honderdduizendste gram-atoom, hetgeen, daar 't atoom-gewicht van platina = 194.8 is, overeenkomt met iets minder dan 2 milligram) in twee helften gedeeld en bij de eene het

<sup>1</sup> Bij vergelijking van stoffen in haar chemisch effect, neemt men ze niet in gelijke hoeveelheden, maar in zoodanige als aan haar moleculairgewicht beantwoorden. De gewichten van de moleculen blauwzuur, zwavelwaterstof en sublimaat staan tot elkander = 27 : 34 : 271 en het in den tekst gezegde is dus zoo te verstaan, dat  $\frac{34}{1000}$  ste milligram per liter zwavelwaterstof bijna even sterk werkt als  $\frac{27}{1000}$  ste milligram blauwzuur, terwijl beiden overtroffen worden door  $\frac{271}{1000}$  ste milligram sublimaat.

te keuren vergift gevoegd. Bij beide kwamen dan na eenigen tijd gelijke hoeveelheden van de waterstofperoxyde-oplossing. Op gezette tijden werden nu proefjes genomen en door titreeren met chamaeleon (kaliumpermanganaat) de nog onontleed geblevene hoeveelheden waterstofperoxyde bepaald. Van de uitkomsten zij alleen dit vermeld, dat de vergiften in groepen konden gebracht worden: zeer sterke, middelsterke en zwakke — al naarmate er een kleinere of grootere dosis van noodig was om de ontleding tweemaal langzamer te maken, dan van de giftvrije helft. In de volgende lijsten zijn de stoffen geordend naar haar afnemende giftige werking, terwijl cursief gedrukt zijn; die, welke in zwakke dosis toegediend, het platina slechts tijdelijk in zijn werking verlammen.

Zeer sterke vergiften zijn dan: *blauwzuur*, joodcyaan, jodium, sublimaat, zwavelwaterstof, natriumthiosulfaat, *kooloxyde*, *phosphorus*, *phosphorwaterstof*, arseenwaterstof, kwikeyaniede, zwavelkoolstof.

Middelsterke platina-vergiften: aniline, *hydroxylamine*, bromium, zoutzuur, zuringzuur, amylnitriet, arsenigzuur<sup>1</sup>, *natriumsulfet*, chloorammonium.

Zwakke: phosphorigzuur, natriumnitriet, salpeterigzuur, pyrogallol, nitrobenzol, fluorwaterstofzuur, fluorammonium.

Niet giftig of althans zoo goed als werkeloos zijn: kaliumchloraat, alcohol, foeselolie, aether, glycerine, terpentijn en chloroform.

Er zijn ook stoffen die versnellend werken op de katalytische ontleding door de platina-oplossing teweeg gebracht. Als zoodanig deden zich kennen: mierenzuur, hydrazine en verdund salpeterzuur.

Groote analogie met de vergiften voor organische fermenten is hier niet te miskennen; zelfs de volgorde is vaak dezelfde, al zijn daarop ook vele uitzonderingen. Zoo is b. v. sublimaat voor de gistcellen uit biergist eveneens veel schadelijker dan blauwzuur, waarvan deze laag bewerkteugde organismen tamelijke dosen verdragen.

Speciaal vergelijkt BREDIG nog de platina- met de bloed-vergiften, een vergelijking die daarom voor de hand ligt, omdat de kleurstof der bloedlichaampjes, het haemoglobine, (of juist een in bloed en weefsels voorkomend ferment) eveneens het waterstofperoxyde in

<sup>1</sup> Herinnerd zij hier aan de in mijn opstel over »Bereiding van zwavelzuur volgens de contactmethode» vermelde bijzonderheid, dat arsenicumverbindingen zelfs in geringe hoeveelheden de werking van platinaspons totaal verlamden. Zie: *Album der Natuur* Jaargang 1902, blad. 244 en vervolgens.

zuurstof en water ontleedt. Die ontleding nu wordt door dezelfde stoffen belet, als die het colloïdale platina verlammen, met uitzondering evenwel van aniline, salpeterigzuur, phosphorus, zwavelkoolstof en natriumthiosulfaat. Kaliumchloraat, waarvoor het platina onverschillig is, verandert het haemoglobine in het aan zuurstof rijkere methaemoglobine.<sup>1</sup>

De overeenkomst tusschen platina-oplossing en organische fermenten, waardoor zij katalytische werkingen gemeen hebben, zoeken BREDIG en zijne leerlingen in beider colloïdalen en zeer labielen toestand en in hun vermogen om chemisch of mechanisch door opslorping zekere stoffen te binden. Aan de eerste omstandigheid is, m. i., minder gewicht te hechten; want vooreerst werken lang niet alle colloïdale stoffen katalytisch (BREDIG zelf vond b. v. ferrihydroxyde werkeloos) en ten tweede is platina ook als platina-spons een goede katalysator, zelfs als draad en blik niet onwerkzaam.

De vraag hoe en waardoor de vergiften het platina beletten om het waterstofperoxyde te ontleden, is met zekerheid niet te beantwoorden, zoolang men niet weet waarin de werking van het metaal bestaat. Aanvaardt men de veel verdedigde voorstelling, dat het platina niet alleen, zooals proefondervindelijk bewezen is, zuurstof aan zijn oppervlakte verdicht, (wat het ook andere gassen doet) maar zich ook daarmede, zij 't ook losjes, verbindt, dan kan men zijn werking hierdoor verklaren, dat het als zuurstofoverdrager fungeert, op soortgelijke wijze als b. v. het in vele opzichten met het platina verwante ijzer dit doet, zoo b. v. in aanraking met nat linnen of hout en zooals men voorts weet van het stikstofoxyde bij de lang gevolgde bereiding van Engelsch zwavelzuur.

Doch hoe, zal men tegenwerpen, kan het platina, het waterstofperoxyde ontledend, gezegd worden daarop oxydeerend te werken? De uitkomst dier werking toch is juist omgekeerd; het peroxyde in water overgaande moet de helft van zijne zuurstof verliezen.

Deze moeilijkheid verdwijnt, als men met MORITZ TRAUBE het waterstofperoxyde opvat als een verbinding van waterstof met een niet in atomen gesplitste molecule zuurstof ( $O^2$ ), waarbij men dan moet

<sup>1</sup> Dit laatste niet te verwarren met oxyhaemoglobine, waarin haemoglobine reeds door schudden met lucht, onder opname van zuurstof, overgaat. In het methaemoglobine is de zuurstof anders gebonden en mogelijk is het daaraan iets rijker, al is dat uit de analyses niet duidelijk gebleken.

aannemen dat de zuurstof daarin een hogere bindingswaarde bezit, minstens gelijk drie, doch waarschijnlijker nog gelijk vier. Inderdaad zijn het instabiele karakter, het thermisch gedrag (bij den overgang in water en zuurstof wordt veel warmte vrij) en de paradoxale eigenschappen, als oxydatie- en reductiemiddel tegelijk, hieruit beter verklaarbaar, dan uit de vroegere opvatting volgens welke de verbinding uit twee groepen hydroxyl zou bestaan.<sup>1</sup>

De los door het platina gebondene zuurstof, of mogelijk ook de bij de absorptie ten deele in vrije atomen gesplitste zuurstof (behoeft het toch niet tusschen platina en zuurstof tot een eigenlijke verbinding te komen) zou nu in dier voege gedacht kunnen worden het waterstofperoxyde aantetasten, dat de moleculaire zuurstof daarin vervangen werd door in atomen gesplitste zuurstof:



Volgens deze opvatting wordt het peroxyde eigenlijk niet gesplitst in water en zuurstof. De ontleding is een substitutie: ééne molecule zuurstof wordt vervangen door een vrij atoom daarvan. Wat de gewichtshoeveelheid betreft verliest de waterstof, doch wat de binding aangaat heeft zij winst, in zooverre althans als die veel steviger wordt.

Alleen bij den aanvang behoeft het platina de moleculaire zuurstof uit de lucht te ontleenen; is het proces eens aan den gang, dan worden in de vloeistof telkens nieuwe moleculen gebracht, zoodat het proces onafgebroken kan doorgaan.

Is de bovenstaande verklaring juist, dan begrijpt men waardoor de reductiemiddelen, z. a. phosphorus, zwavelwaterstof, arsenigzuur, natriumsulfiet, salpeterigzuur, enz., schadelijk werken. Zij onderscheppen de zuurstof en wel vooral de in atomen gesplitste, die aan de platinaoppervlakte voor het peroxyde bereid wordt.

In vele gevallen kan ook mechanische verontreiniging der platinaoppervlakte de giftige werking verklaren of althans daartoe bijdragen. Zoo zou zich b. v. zwavel kunnen afzetten, na toevoeging van zwavelwaterstof of van natriumthiosulfaat, in aangezuurde oplossing. Dat het platina chemisch wordt aangetast, is wel niet te veronderstellen, wegens den aard en de geringe dosis der giftige stoffen, al houdt

<sup>1</sup> Het hoofdargument van TRAUBE is evenwel het ontstaan aan de negatieve en het weér te niet gaan van het waterstofperoxyde aan de positieve pool, bij de electrolyse van verdund zwavelzuur. Het ontstaat vooral rijkelijk aan de negatieve pool (waaraan de waterstof ontwikkelt) als men de omgevende vloeistof met lucht schudt en dus met een gas, dat moleculaire zuurstof bevat.

BREDIG het voor denkbaar, dat een cyaanverbinding (blauwzuur, kwikcyaniede) op het platinaoppervlak werkt door de vorming van platinacyaanwaterstofzuur. Kooloxyde-gas werkt zeer waarschijnlijk schadelijk doordien het de zuurstof op het platinavlak verdringt.

Naar men ziet, laten deze verklaringen nog te wenschen over en blijft er — zelfs al is het aangevoerde juist — nog veel op te helderen.

Ook de colloïdale oplossingen van goud en zilver zijn door BREDIG en zijne leerlingen in hare werking op waterstofperoxyde onderzocht. Het komt mij overbodig voor daarover uit te weiden. Alleen zij vermeld, dat het goud in neutrale en zure oplossing inactief was, doch in zwak alkalische, zelfs in sterke verdunning, katalytisch werkte, terwijl het zilver ook in zure en neutrale oplossing het peroxyde ontleedde, hoewel niet zoo sterk als in alkalische. Wat de vergiften betreft, was dit opmerkelijk, dat sublimaat, uiterst schadelijk voor platina, de werking van zilver en goud niet alleen niet belemmerde, maar zelfs verhoogde. De verklaring werd hierin gevonden, dat in de proeven met zilver en goud de oplossing alkalisch gemaakt was en het sublimaat nu door het waterstofperoxyde gereduceerd werd tot vrij kwikzilver, dat in alkalische oplossing eveneens het waterstofperoxyde ontleedt.

Houdt men in het oog, dat fermentwerkingen in het leven van plant en dier veelvuldig plaats grijpen en dat zij voor de stofwisseling onontbeerlijk zijn, dan zal men aan de geschetste poging om ze door de studie van een geheel analoog proces in de anorganische wereld iets beter te leeren verstaan, geen gewicht ontzeggen.

---