

Ueber

einige neue Reihen

chemischer Berührungswirkungen.

Von

C. F. Schoenbein.

Aus den Abhandlungen der k. bayer. Akademie d. W. II. Cl. VIII. Bd. I. Abth.

München 1856.

V e r l a g d e r k. A k a d e m i e ,

in Commission bei G. Franz.

Ueber
einige neue Reihen
chemischer Berührungswirkungen.

Von
C. F. Schoenbein.

Die Entdeckung der Allotropisirbarkeit des Sauerstoffes hat dieser, ohnehin schon so wichtigen elementaren Materie ein erhöhtes Interesse verliehen und nach meinem Dafürhalten gibt es aus nah liegenden Gründen auf dem ganzen Gebiet der Chemie keinen Gegenstand der Forschung, welcher an theoretischer und practischer Bedeutung das Studium der Umstände und Bedingungen überträfe, unter welchen der genannte Körper allotropisch verändert, d. h. chemisch thätig oder das Gegentheil wird. Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Wissenschaft scheint mir aber die Kenntniss der Zustände zu seyn, welche der Sauerstoff in chemischen Verbindungen zeigt, wesshalb ich auch seit geraumer Zeit diesem Gegenstande meine ganze Aufmerksamkeit zugewendet und darzuthun versucht habe, dass, wie der freie, — so auch der chemisch gebundene Sauerstoff entweder im thätigen — oder unthätigen Zustande: als $\overset{\circ}{\text{O}}$ oder O existire.

Bekanntlich bringen das Wasserstoffsperoxyd, die mit Sauerstoff beladenen Camphenöle, der gleich beschaffene Aether, wie auch eine bei

der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommende Materie die meisten Oxydationswirkungen hervor, welche der freie ozonisirte Sauerstoff verursacht, aus welchem Grunde ich auch die vorhin genannten Substanzen für $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Träger ansehe und z. B. das Wasserstoff-superoxyd durch die Formel $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ bezeichne.

Wie ähnlich oder gleich nun aber auch im Allgemeinen die chemische Wirksamkeit der erwähnten $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Materie derjenigen des freien $\overset{\circ}{\text{O}}$, der Mehrzahl der metallischen Superoxyde, der Untersalpetersäure, Uebermangansäure, Chromsäure u. s. w. ist, so zeigen Jene doch Eigenthümlichkeiten des Verhaltens, deren nähere Angabe Zweck dieser Mittheilungen ist, und welche nach meiner Meinung in mehr als einer Beziehung die Aufmerksamkeit der Chemiker und Physiologen verdienen.

I.

*Ueber chemische Berührungswirkungen, hervorgebracht durch Platin, Blutkörperchen oder Kleber *) auf Gemische der Guajaktinctur mit Wasserstoffsuperoxyd, ozonisirtem Terpentinöl, ozonisirtem Aether oder dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers.*

Das frisch in Weingeist gelöste Guajak wird durch den freien ozonisirten Sauerstoff, wie auch durch die meisten metallischen Superoxyde, Uebermangansäure, Untersalpetersäure u. s. w. augenblicklich gebläut, indem sich $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltiges Harz bildet, in welchem der ozonisirte Sauerstoff ungefähr eben so enthalten ist, wie das Jod in der blauen Jodstärke.

Auffallender Weise verhalten sich das Wasserstoffsuperoxyd, die ozonisirten Camphenöle, der ozonisirte Aether und das erwähnte Erzeug-

*) Ausser diesen Körpern gibt es noch einige andere Materien, welche dem Platin, den Blutkörperchen u. s. w. ähnlich wirken, wie z. B. das Kupfer.

niss der langsamen Verbrennung des Aethers, welche Materien all ihren thätigen Sauerstoff doch so leicht an eine Anzahl oxydirbarer Substanzen abgeben, gleichgültig gegen die Guajaktinctur, wie aus der einfachen Thatsache erhellt, dass die genannten \dot{O} -haltigen Materien die erwähnte Harzlösung nicht bläuen.

Unter dem Berührungseinflusse von Stoffen, ihrer chemischen Natur nach von einander so verschieden als nur möglich, vermögen jedoch das Wasserstoffsperoxyd, das ozonisirte Terpentinöl u. s. w. die Guajaktinctur nach Art des freien ozonisirten Sauerstoffes, der Untersalpetersäure, des Bleisuperoxydes zu bläuen und bei dem theoretischen Interesse, welches sich, nach meinem Dafürhalten, an die angedeuteten Berührungswirkungen knüpft, wird es mir die Akademie wohl gestatten, ihr die Ergebnisse meiner Untersuchungen hier etwas umständlich mitzutheilen.

1. *Wasserstoffsperoxyd.* Ich will an diesem Ort ein- für allemal bemerken, dass bei meinen Versuchen das Wasserstoffsperoxyd immer in stark verdünntem Zustand angewendet, mittelst Bariumsperoxydes und Fluorsilicium-Wasserstoffsäure dargestellt wurde und die gebrauchte Guajaktinctur etwa ein Hundertel Harzes enthielt.

Lässt man ein Gemisch von frischer Guajaktinctur mit etwas Wasserstoffsperoxyd auch noch so lange für sich allein zusammenstehen, so bläut es sich durchaus nicht, führt man aber in dasselbe verhältnissmässig kleine Mengen vollkommen sauerstofffreien und deshalb unter Wasser gehaltenen Platinmohres ein, so erfolgt sofort die allertiefste Bläung.

Merkwürdig ist die Thatsache, dass einige organische Materien gradeso auf die HO_2 -haltige Guajaktinctur einwirken, wie diess der Platinmohr thut, und zwar die Blutkörperchen wie auch der im Weitzen ent-

haltene Kleber, welcher letztere jedoch, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird, den Blutkörperchen an Wirksamkeit um ein Merkliches nachsteht.

Die zu meinen Versuchen dienenden Blutkörperchen wurden so frei als nur immer möglich von Fibrin und Serum dargestellt und beim Gebrauch mit so viel Wasser versetzt, dass dieses merklich stark geröthet erschien. Solches Wasser in geringer Menge zu HO_2 -haltiger Guajak-tinctur gefügt, verursacht in dem Gemisch schon nach wenigen Secunden eine tiefblaue Färbung, welcher Angabe noch beizufügen ist, dass die Blutkörperchen durch Eintrocknen und noch so langes Aufbewahren diese ihre Wirksamkeit eben so wenig verlieren als dadurch, dass man eine wässrige Lösung derselben bis zum Sieden erhitzt.

Ein Stück rohen Rindfleisches färbt HO_2 -haltige Guajaktinctur bald tiefblau und das Gleiche thut Wasser, welches man mit solchem Fleisch im zerhackten Zustand einige Zeit hat zusammenstehen lassen, wobei es sich von selbst versteht, dass die Wirksamkeit dieses Wassers sich um so grösser zeigt, je reicher dasselbe an Fleischextract ist, und nicht unerwähnt darf ich lassen, dass ein solcher Fleischauszug ebenfalls bis zum Sieden erhitzt werden kann, ohne dadurch sein Bläuungsvermögen einzubüssen.

Wird das rohe Fleisch so lange macerirt, bis jenes farblos geworden, so hat es seine Fähigkeit die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen beinahe gänzlich verloren: in diesem Gemisch färbt sich solches Fleisch nur noch schwach blau, ohne die Tinctur selbst zu bläuen, und in gleicher Weise verhält sich auch das Fibrin, welches man in bekannter Weise aus frisch gelassenem Blut erhält.

Da es nun unmöglich seyn dürfte, das Fibrin des Fleisches und des Blutes völlig frei von Blutkörperchen darzustellen und obigen An-

gaben gemäss die letztern ein so grosses Bläuungsvermögen besitzen, so sieht es fast so aus, als ob die schwache Reaction, welche das möglichst gereinigte Fibrin zeigt, von den ihm noch beigemenigten Blutkörperchen herrühre und der thierische Faserstoff im Zustande völliger Reinheit gar keine bläuende Wirkung auf die HO_2 -haltige Guajaktinctur hervorbringe.

Was den wässrigen Auszug des rohen Fleisches betrifft, so enthält er ausser einigen Salzen noch verschiedene organische Materien: Blutkörperchen, Eiweiss und einiges Kreatin. Von allen diesen Substanzen können nur die Blutkörperchen die HO_2 -haltige Guajaktinctur bläuen, da das Eiweiss und Kreatin ohne alle Wirkung auf die wasserstoffsperoxydhaltige Harzlösung sind.

Der Kleber bringt die bezeichnete Wirkung hervor, selbst wenn er noch so alt oder trocken aufbewahrt worden ist. Ich habe zu meinen Versuchen frisch bereitetes und auch solchen Kleber angewendet, der schon vor Jahren dargestellt worden war und im aufgeweichten Zustande bläuete beide die HO_2 -haltige Guajaktinctur gleich stark.

Da der Kleber im Weizenmehl sehr fein zertheilt ist und die Stärke gegen die wasserstoffsperoxydhaltige Guajaktinctur völlig gleichgültig sich verhält, so zeigt er auch in diesem Zustande die grösste Wirksamkeit und bedient man sich deshalb am besten des besagten Mehles, um die erwähnte Reaction zu veranlassen. Rührt man ein wenig Weizenmehl mit HO_2 -haltiger Guajaktinctur zusammen, so färbt sich zwar diese Flüssigkeit nicht augenblicklich, doch aber schon nach kurzer Zeit tiefblau. Dass die Blutkörperchen und das Weizenmehl die blosse Guajaktinctur nicht bläuen, wird kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen.

Merkwürdig ist, dass das Eiweiss auf die HO_2 -haltige Guajaktinctur

nicht im Mindesten einwirkt. Ich habe mit dem Eiweiss, so wie es in den Eiern der Vögel und in dem Serum des Blutes vorkommt, zahlreiche Versuche angestellt und immer nur negative Ergebnisse erhalten.

Was das in der Kuhmilch enthaltene Casein betrifft, so bläut sich dasselbe in HO_2 -haltiger Guajaktinctur nur äusserst schwach und vermag die letztere selbst nicht im Geringsten zu färben, eben so wenig als diess der thierische Schleim zu thun im Stande ist.

Nicht unerwähnt darf ich lassen, dass das Kreatinin ähnlich den Blutkörperchen und dem Kleber wirkt, jedoch merklich schwächer, wie daraus erhellt, dass eine wässrige Kreatininlösung die HO_2 -haltige Guajaktinctur erst im Laufe einiger Minuten augenfällig bläut, während eine gleiche oder noch stärkere Wirkung durch die Blutkörperchen schon in eben so viel Secunden hervorgebracht wird. Mit Kreatin habe ich keine Bläuung bewerkstelligen können.

2. *Ozonisirtes Terpentinöl.* Ich habe zu meinen Versuchen ein Oel angewendet, von welchem ein Gewichtstheil zweihundert Theile meiner Normalindigolösung zu zerstören vermochte und das somit zwei Procent activen Sauerstoffes enthielt.

Trotz dieser verhältnissmässig so starken Beladung des Oeles mit Sauerstoff und seines sonstigen bedeutenden Oxydationsvermögens bläut es aber für sich allein die Guajaktinctur eben so wenig, als diess das Wasserstoffsperoxyd thut, bringt indessen ebenfalls diese Reaction unter dem Berührungseinfluss des Platinmohres und der Blutkörperchen hervor.

Löst man in einigen Grammen Guajaktinctur zwei oder drei Tropfen ozonisirten Terpentinöles auf, so färbt sich dieses Gemisch bei Zusatz von Platinmohr oder Blutkörperchenlösung in wenigen Secunden auf das Tiefste blau. Weizenmehl bringt nur eine sehr schwache, indessen doch noch eine merkliche Wirkung hervor.

3. *Ozonisirter Aether.* Bekanntlich beladet sich der gewöhnliche Aether mit activem Sauerstoff unter denselben Umständen, unter welchen das Terpentinöl sich ozonisirt und bringt ein so beschaffener Aether auch alle die Oxydationswirkungen des $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Camphenöles hervor; die Guajaktinctur bläut er jedoch für sich allein ebenfalls nicht, wohl aber unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres und der Blutkörperchen. Auch Weizenmehl wirkt, aber langsam und schwach.

4. *Das bei der langsamen Verbrennung des Aethers entstehende oxydirende Agens.* Schon vor vielen Jahren habe ich gezeigt, dass wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors so auch bei derjenigen des Aethers in reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine Materie zum Vorschein komme, welche ein ausgezeichnetes oxydirendes Vermögen besitzt. Die Thatsache, dass diese Materie mit Jodkalium Jodelayl unter Freiwerden von einigem Jod erzeugt und das ölbildende Gas mit freiem ozonisirten Sauerstoff eine Verbindung hervorbringt, in ihrem Verhalten durchaus gleich dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, hat mich vermuthen lassen, dass letzteres ozonisirtes Elayl seyn könnte. (Siehe die nachstehende Notiz „über eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure“.)

Ich bereite mir besagte oxydirende Materie in folgender Weise: in eine geräumige lufthaltige Flasche (etwa ein Litre haltend) werden fünfzig Grammen destillirten Wassers und einige Grammen gewöhnlichen Aethers gebracht; ich führe dann eine nicht ganz bis zum Glühen erhitzte, aus dickem Platindraht gewundene Spirale auf einige Augenblicke in das Gefäss ein und schüttle hierauf die Flüssigkeit mit dem Luftgehalte der Flasche zusammen. Ist langsames Verbrennen und Schütteln etwa ein Dutzendmal wiederholt worden, so enthält das Wasser schon so viel der oxydirenden Materie, dass es Jodkalium-Stärkekleister augenblicklich tiefbläut, ziemlich rasch verdünnte Indigolösung zerstört, schweflichte

Säure in Schwefelsäure, Schwefelblei in Sulfat verwandelt, überhaupt die meisten Wirkungen des freien ozonisirten Sauerstoffes hervorbringt.

Was ihr Verhalten zur Guajaktinctur betrifft, so ist dasselbe verschieden, je nachdem letztere mehr oder weniger Guajak enthält *) —, oder die oxydirende Flüssigkeit unmittelbar nach ihrer Bereitung oder einige Zeit, z. B. zwölf Stunden, später zum Versuch angewendet wird —, oder dieselbe sofort nach ihrer Erzeugung erhitzt worden ist oder nicht.

Ist die Guajaktinctur reich an Harz, so wird dieselbe durch die oxydirende Flüssigkeit, auch wenn man diese frisch anwendet und in verhältnissmässig geringer Menge der Harzlösung beifügt, nicht gebläut; gebläut wird dadurch auch nicht eine harzarme Tinctur, falls die angewendete oxydirende Flüssigkeit etwa schon einen Tag alt oder unmittelbar nach ihrer Bereitung kurze Zeit erhitzt worden ist. Eine harzarme Tinctur wird beim Vermischen mit einer hinreichend grossen Menge der frischen oxydirenden Flüssigkeit allerdings stark gebläut, ohne dass es hierzu einer Contactssubstanz bedürfte.

Wird zu einem Gemisch von Guajaktinctur und der in Rede stehenden oxydirenden Materie, welches sich nicht von selbst bläut, etwas Platinmohr oder Blutkörperchenlösung gefügt, so bläut sich dasselbe beinahe augenblicklich auf das Tiefste. Nicht ganz so energisch, aber doch noch kräftig und rasch genug, wirkt das Weizenmehl auf das

*) Wie nach meinen Erfahrungen die wässrige nicht stark gebläute Jodstärke durch Zusatz von blossem Stärkekleister wieder entfärbt wird, so auch mässig tief gebläute Guajaklösung durch eine harzreiche Tinctur, aus einem Grunde, den ich noch nicht näher anzugeben vermag. Jedenfalls beruht die Entbläuerung der einen Flüssigkeit auf Jodentziehung, die der andern auf eine Entziehung von Ö.

besagte Gemisch bläuend ein, während das möglichst reine Fibrin, das Casëin der Kuhmilch und der thierische Schleim eine schwache, das Eiweiss gar keine Wirksamkeit zeigen. Es färben sich nämlich die drei erstgenannten thierischen Substanzen in besagtem Gemisch etwas blau.

Nicht unerwähnt will ich lassen, dass das Casëin diese Eigenschaft in der Sudhitze verliert, so dass frische Milch, die einmal erhitzt worden, durch ihren Mangel an Bläuungsfähigkeit sich von der Milch, wie sie von der Kuh kommt, leicht und sicher unterscheiden lässt. Die Angabe einiger Chemiker, dass die ungesottene Milch, für sich allein schon, und der Kleber das mit ihm zusammengeriebene Guajak bei Anwesenheit von atmosphärischer Luft bläue, kann ich nicht bestätigen.

Beifügen will ich hier noch, dass auch der Speichel in Guajak-tinctur, die mit unserer oxydirenden Materie vermischt ist, sich ziemlich rasch bläut. Da bekanntermassen dieses thierische Secret Schwefelcyan-kalium enthält und nach meinen Versuchen das gleiche Guajak-tinctur-gemisch durch gelöstes Rhodankalium merklich gebläut wird, so ist es möglich, dass der Speichel sein Bläuungsvermögen einzig und allein dem in ihm vorhandenen Schwefelcyankalium verdankt.

Ehe ich zur Beschreibung einer andern Reihe von Berührungswir-kungen übergehe, will ich noch der Thatsache erwähnen, dass alle Sub-stanzen, welche die Guajak-tinctur bläuen, auch das ungelöste Guajakharz in gleicher Weise färben (am besten das in Wasser fein zertheilte), wie z. B. der freie ozonisirte Sauerstoff, die Untersalpetersäure, das Chlor- und Bromwasser, die unterchlorichte Säure oder die Lösungen ihrer Salze, die Uebermangansäure, die löslichen Eisenoxydsalze u. s. w. Das Guajak-pulver wird aber nicht gebläut durch Wasserstoffsuperoxyd, das oxydi-rende Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers u. s. w., wohl aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen, woraus erhellt, dass dieselben

das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Wasserstoffsuperoxydes u. s. w. bestimmen, selbst mit dem festen Guajakharz sich zu vergesellschaften, eine Thatsache, die nicht ohne eine allgemeinere und namentlich physiologische Bedeutung seyn dürfte.

II.

Ueber chemische Berührungswirkungen, hervorgebracht durch Platin und Blutkörperchen auf Gemisch der Indigolösung mit Wasserstoffsuperoxyd, ozonisirtem Terpentinöl, ozonisirtem Aether, oder der bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommenden oxydirenden Materie.

Der freie ozonisirte Sauerstoff zerstört, nach meinen Erfahrungen, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau eben so rasch, als diess das Chlor thut, und bekannt ist, dass auch manche $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Verbindungen, wie z. B. die Untersalpetersäure, Uebermangansäure, Bleisuperoxyd u. s. w. die Indigotinctur augenblicklich bleichen.

Ich finde nun, dass das Wasserstoffsuperoxyd diese Bleichwirkung verhältnissmässig sehr langsam hervorbringt, wie aus der Thatsache erhellt, dass verdünntes mit Indigolösung nur mässig stark gebläuetes HO_2 manche Stunde zu seiner völligen Entfärbung braucht, wesshalb man auch behaupten darf, dass das Wasserstoffsuperoxyd keinesweges ein so kräftiges Bleichmittel ist, wie diess gewöhnlich angenommen wird. Die nemlichen Substanzen aber, unter deren Berührungseinfluss die HO_2 -haltige Guajaktinctur gebläut wird, sind es auch wieder, welche die Zerstörung der wasserstoffsuperoxydhaltigen Indigolösung beschleunigen.

Man theile ein Gemisch von HO_2 und durch Indigotinctur gebläuetem Wasser in zwei Hälften, lasse die eine hievon sich selbst über und schüttle die andere mit fein zertheiltem Platin, so wird letztere in kurzer

Zeit entfärbt seyn, während die andere Hälfte noch keine Schwächung ihrer Farbe zeigt.

Wie das genannte Metall wirken auch die Blutkörperchen. HO_2 -haltige Indigolösung, die für sich allein sechs volle Stunden zu ihrer gänzlichen Entbläuung braucht, entfärbte sich unter dem Einflusse der Blutkörperchen in wenigen Secunden.

Von dem ozonisirten Terpentinöl wird zwar die Indigolösung etwas rascher als durch Wasserstoffsuperoxyd zerstört, indessen doch nichts weniger als augenblicklich. Ist z. B. Terpentinöl so stark ozonisirt, dass ein Gramm desselben zwei hundert Gramme reiner Normalindigolösung zu zerstören vermag, so hat man bei gewöhnlicher Temperatur das Gemeng eine volle halbe Stunde ununterbrochen zu schütteln, um dasselbe vollständig zu entbläuen. Die Blutkörperchen bewirken wie im vorigen Falle die Beschleunigung des Entfärbens der Indigolösung in sehr augenfälliger Weise.

Um sich von dieser Wirksamkeit zu überzeugen, bringe man in eine halbe Unze Wassers, welches durch Indigotinctur ziemlich stark gebläut worden, einige Tropfen ozonisirten Terpentinöles nebst einiger Blutkörperchenlösung und schüttele bis die Färbung verschwunden. Man wird finden, dass unter diesen Umständen die Indigolösung ungleich rascher sich entbläut, als diejenige, welche man ohne Blutkörperchen mit dem gleichen Camphenöle schüttelt.

Aehnlich dem ozonisirten Terpentinöl zerstört auch der ozonisirte Aether bei Anwesenheit von Blutkörperchen die Indigolösung viel rascher, als er diess für sich allein thut.

Die bei der langsamen Verbrennung des Aethers zum Vorschein kommende oxydirende Materie bleicht die Indigolösung noch schneller,

als die beiden letztgenannten $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Substanzen es thun, doch aber auch nicht augenblicklich, indem immer einige Zeit vergeht, bis die Färbung des Gemisches gänzlich verschwunden ist.

Ich darf nicht unterlassen hier zu bemerken, dass unmittelbar nach ihrer Darstellung die besagte oxydirende Materie am raschesten entbläut, diese Bleichkraft aber schon im Laufe von vier und zwanzig Stunden bedeutend abnimmt und eben so dadurch, dass man die frisch bereitete oxydirende Flüssigkeit einige Augenblicke aufsieden lässt.

Von welcher Art aber auch diese Flüssigkeit seyn mag, immer wird sie unter dem Berührungseinflusse der Blutkörperchen die Indigolösung ungleich rascher zerstören, als dieselbe diess für sich allein thut.

Bedarf zu seiner vollständigen Entfärbung ein Gemisch von verdünnter Indigotinctur mit unserer oxydirenden Materie z. B. fünfzehn Minuten, so wird dasselbe mit Blutkörperchen versetzt schon in wenigen Sekunden entbläut seyn.

III.

Ueber chemische Berührungswirkungen, hervorgebracht durch die Blutkörperchen auf Gemische des jodkaliumhaltigen Stärkewassers mit Wasserstoffsperoxyd, ozonisirtem Terpentinöl, ozonisirtem Aether und dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers.

Der freie ozonisirte Sauerstoff und eine Anzahl $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltiger Verbindungen wie z. B. wieder die Untersalpetersäure, Uebermangansäure u. s. w. zersetzen das Jodkalium augenblicklich unter Ausscheidung von Jod und bläuen desshalb auch sofort das Jodkaliumstärkepapiert oder das jodkaliumhaltige Stärkewasser.

Das stark verdünnte Wasserstoffsperoxyd, das ozonisirte Terpentinöl,

der ozonisirte Aether und das in Wasser gelöste Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers bringen zwar diese Reaction ebenfalls hervor, aber keineswegs augenblicklich.

Wird das Jodkaliumstärkepapier, wie es zu ozonoscopischen Zwecken angewendet wird, mit einer der genannten vier O -haltigen Flüssigkeiten getränkt, so vergeht immer einige Zeit, bis es sich zu färben anfängt und eine noch merklich längere, bis es das Maximum seiner Bläuung erreicht hat, welche Thatsache deutlich zeigt, dass die Zersetzung des Jodkaliums nicht plötzlich, sondern allmählig stattfindet.

Wie das Ozonpapier verhält sich auch die jodkaliumhaltige mit viel Wasser aufgekochte Stärke: sie färbt sich, mit einer der erwähnten vier Flüssigkeiten versetzt, nach und nach blau; fügt man aber einem solchen Gemische Blutkörperchen zu, so tritt schon in wenigen Secunden das Maximum der Bläuung ein.

In Bezug auf das oxydirende Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers ist jedoch zu bemerken, dass dasselbe ganz frisch bereitet allerdings wie die verdünnte Guajaktinctur so auch das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Tiefste bläut; hat man aber besagte oxydirende Flüssigkeit vier und zwanzig Stunden alt werden lassen, so verhält sie sich gleich dem Wasserstoffsperoxyd, dem ozonisirten Terpentinöl oder Aether, d. h. sie bringt die Bläuung des jodkaliumhaltigen Stärkewassers nur allmählig oder gar nicht mehr hervor, wesshalb eine so beschaffene Flüssigkeit allein angewendet werden sollte, um auf eine sichere und augenfällige Weise von dem merkwürdigen Einflusse sich zu überzeugen, welchen die Blutkörperchen auf den noch übertragbaren Sauerstoff des Erzeugnisses der langsamen Aetherverbrennung ausüben. Sonderbarer Weise wirkt in diesem Falle der Platinmohr nicht wie die Blutkörperchen; er lässt die vorhin erwähnten

Gemische ungefärbt, während der Kleber des Weizenmehles bald eine starke Bläuung verursacht.

Als allgemeines Ergebniss geht aus den oben mitgetheilten Thatsachen hervor, dass der mit gewissen Materien vergesellschaftete Sauerstoff, obwohl er schon im thätigen Zustande sich befindet, und desshalb in der Kälte ohne weitere Vermittelung viele Substanzen zu oxydiren im Stande ist, gegen welche der gewöhnliche Sauerstoff gleichgültig sich verhält, noch stärker erregt, d. h. zu einer rascheren, kräftigeren Wirksamkeit bestimmt wird durch die Anwesenheit sehr verschiedenartiger Stoffe.

Mit dem in Weingeist gelösten Guajak vermag sich das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Wasserstoffsuperoxydes, des ozonisirten Terpentinöles u. s. w. nicht zu dem blauen $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Harze zu verbinden ohne Beiseyn des Platins und der Blutkörperchen; das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau wird durch die gleichen $\overset{\circ}{\text{O}}$ -führenden Materien nur langsam zu Isatin oxydirt, rasch aber unter dem Berührungseinflusse der vorhin genannten Contactsubstanzen. Ebenso scheiden die besagten $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Träger nur allmählig oder gar nicht das Jod aus dem Jodkalium ab, während sie diess rasch thun bei Gegenwart der Blutkörperchen.

Es würde viel zu früh seyn, jetzt schon irgend Etwas über die Art und Weise sagen zu wollen, in der das Platin, die Blutkörperchen u. s. w. die beschriebenen Berührungswirkungen hervorbringen, und wahrscheinlich wird es noch langen Forschens bedürfen, bevor die Natur dieses merkwürdigen Einflusses erkannt ist. Doch kann ich nicht umhin, hier noch auf einige Thatsachen hinzuweisen, welche möglicher Weise mit den erwähnten Contactphänomenen im Zusammenhange stehen.

Dass das Platin und in schwächerem Grade auch die übrigen edlen Metalle, das Quecksilber mit einbegriffen, den gewöhnlichen Sauerstoff zur

chemischen Thätigkeit anregen, ist wohl bekannt, und ich selbst habe zu seiner Zeit gezeigt, dass derselbe unter dem Berührungseinflusse der genannten metallischen Stoffe auch die Guajakinctur zu bläuen, also eine Wirkung hervorzubringen vermag, wie sie der freie und in so vielen Fällen ebenfalls der gebundene ozonisirte Sauerstoff verursacht.

Die Vermuthung nun, dass der Platinmohr z. B. das Wasserstoff-superoxyd zur Bläuung der Guajakinctur befähiget, aus dem gleichen Grunde, wesshalb dieses Metall den gewöhnlichen Sauerstoff zu der nemlichen Wirkung geschickt macht, scheint mir eine nur wenig gewagte zu seyn.

Wie es sich aber auch hiemit verhalten mag, so viel erhellt aus den voranstehenden Angaben mit Gewissheit, dass die Blutkörperchen ein höchst merkwürdiges Verhalten zu dem Sauerstoffe zeigen, und diesem thierischen Stoffe mehr als irgend einer andern bis jetzt bekannt gewordenen organischen Materie das Vermögen zukommt, unter gegebenen Umständen Oxydationsprocesse einzuleiten, welche ohne dieselben entweder nur langsam oder gar nicht stattfinden würden. Und diese aus meinen Untersuchungen gewonnene Kenntniss bin ich geneigt, für das interessanteste Ergebniss derselben anzusehen.

Schon längst haben die Physiologen vermuthet, dass bei dem Respirationsprocesse die Blutkörperchen eine Hauptrolle spielen, d. h. dass sie vorzugsweise, wo nicht ausschliesslich, es seien, welche den eingeathmeten, an und für sich chemisch unthätigen Sauerstoff der Atmosphäre befähigen, Oxydationswirkungen im Organismus hervorzubringen. Der direct experimentale Beweis für die Richtigkeit dieser Vermuthung fehlt aber meines Wissens noch bis auf die heutige Stunde.

Wenn nun einen solchen Beweis die im Obigen mitgetheilten That-sachen auch noch nicht liefern, so steigern sie doch nach meinem

Dafürhalten die erwähnte Vermuthung zu einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit, und geben der Hoffnung Raum, dass wir bald dahin gelangen werden, die einfachste chemisch-physiologische Erscheinung: die Respiration, wenigstens ihrer nächsten Ursache nach, zu begreifen.

Es fehlt zur Erreichung dieses Zieles nur noch Eins: nemlich die Nachweisung von Oxydationen, bewerkstelliget durch den atmosphärischen Sauerstoff unter dem Berührungseinflusse der Blutkörperchen.

Wie werthvoll für derartige Untersuchungen auch die frische Guajak-tinctur ist, an deren Bläuung eine stattgefundenene Ueberführung von O in $\overset{\circ}{\text{O}}$ in vielen Fällen so leicht sich erkennen und eben damit der erregende Einfluss ermitteln lässt, den eine grosse Zahl sehr verschiedenartiger Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausübt, so habe ich doch noch nicht vermocht, besagte Harzlösung unter der Mitwirkung von Blutkörperchen mittelst des atmosphärischen Sauerstoffes zu bläuen, und eben so wenig ist es mir bis jetzt gelungen, den gleichen Sauerstoff mit Hilfe jener Contactsubstanz zu bestimmen, das jodkaliumhaltige Stärkewasser zu bläuen oder die Indigolösung zu zerstören.

Ein Grund dieser negativen Resultate liegt vielleicht in dem Verhalten der Blutkörperchen gegen die gebläute Guajaktinctur und das durch Jod gleichgefärbte Stärkewasser. Die mässig stark gefärbte Harzlösung wird nemlich durch die Blutkörperchen-Lösung entbläut, wie auch durch die letztere die wässrige Jodstärke sich entfärben lässt. Was die Entbläuung der Guajaktinctur betrifft, so beruht sie darauf, dass die Blutkörperchen entweder das mit dem Guajak vergesellschaftete $\overset{\circ}{\text{O}}$ bestimmen, auf die constituirenden Bestandtheile des Harzes rasch oxydirend einzuwirken, wie diess der Platinmohr (siehe den nächstfolgenden Nachtrag) thut, oder dass die Blutkörperchen selbst des in der Harzlösung enthaltenen activen Sauerstoffes sich bemächtigen. Weitere Unter-

suchungen werden zeigen, welcher dieser Vorgänge stattfindet; wie auch, was aus dem Jod der Jodstärke in Berührung mit Blutkörperchen wird.

Schlüsslich muss ich noch beifügen, dass die in Wasser gelösten Blutkörperchen durch freien ozonisirten Sauerstoff rasch entfärbt und ihres Vermögens beraubt werden, die oben beschriebenen Berührungswirkungen hervorzubringen, z. B. die HO_2 -haltige Guajakinctur zu bläuen.

In ganz ähnlicher Weise werden die Blutkörperchen durch das Wasserstoffsperoxyd, das ozonisirte Terpentinöl und das Erzeugniss der langsamen Verbrennung verändert, welchen Verbindungen sie sehr rasch den darin enthaltenen activen Sauerstoff entziehen, was sofort den Verlust ihres merkwürdigen Contactvermögens nach sich zieht.

Aus den eben gemachten Angaben erhellt somit, dass die Blutkörperchen äusserst begierig sind, den freien wie auch den gebundenen activen Sauerstoff mancher Verbindungen aufzunehmen, und dadurch eine wesentliche Veränderung ihres ursprünglichen chemischen Bestandes zu erleiden.

Eine Untersuchung über die Einwirkung des freien ozonisirten Sauerstoffes auf das Blut, mit welcher Herr Dr. Hiss von hier auf meine Aufforderung hin seit einiger Zeit sich emsigst beschäftigt, und die wohl bald zum Abschluss kommen dürfte, hat bereits zu Ergebnissen geführt, welche für die physiologische Chemie von Interesse sind. Für jetzt beschränke ich mich auf die einzige Angabe, dass Herr Hiss eine nicht ganz unbedeutende Menge Blutes durch längere Behandlung mit Ozon seiner organischen Bestandtheile beinahe gänzlich beraubt, d. h. durch Oxydation dieselben zerstört hat, so dass darin keine Spur von Eiweissstoff, Fibrin, Blutkörperchen u. s. w. mehr zu finden ist. Ich bin so frei, der Akademie eine kleine Menge des Blutes zu übersenden, welches die besagte Behandlung erlitten hat.

Erster Nachtrag zu der voranstehenden Abhandlung.

Ueber die Berührungswirkungen des Platins.

Die Untersuchungen Davy's, insbesondere aber die schönen Arbeiten Döbereiner's haben uns in diesem Metall einen Körper kennen gelehrt, welcher, seiner eigenthümlichen Beziehungen zum Sauerstoff halber, ein hohes theoretisches Interesse besitzt.

Dass das Platin den gewöhnlichen Sauerstoff schon bei niederen Temperaturen zur Oxydation des Wasserstoffes, zur raschen Umwandlung des Weingeistes und Holzgeistes in Essigsäure und Ameisensäure, der schweflichten Säure in Schwefelsäure u. s. w. bestimmt, sind eben so bekannte als augenfällige Beweise von dem grossen Einflusse, welchen dieses Metall auf die chemische Wirksamkeit jenes Stoffes ausübt.

In der voranstehenden Abhandlung sind einige Thatsachen erwähnt worden, welche zeigen, dass das Platin die chemische Thätigkeit auch solchen Sauerstoffes zu steigern vermag, welcher nicht mehr frei, sondern an gewisse Materien gebunden ist. Seit Obiges geschrieben worden, habe ich einige neue Thatsachen ermittelt, die sich an die vorhin erwähnten eng anschliessen und der Mittheilung werth sind.

Obigen Angaben gemäss vermag das Wasserstoffsperoxyd für sich allein die Guajakinctur nicht zu bläuen, diess aber wohl augenblicklich unter dem Einflusse des Platinmohres zu thun, welche Färbung, wie wir jetzt wissen, dem $\overset{\circ}{O}$ von $HO + \overset{\circ}{O}$ beizumessen ist, welches $\overset{\circ}{O}$ durch das Metall bestimmt wird, als solches mit dem gelösten Guajak sich zu vergesellschaften. Ueberlässt man, getrennt vom Platinmohr, die so gebläute Harzlösung sich selbst, so entfärbt sie sich langsam, weil das

in ihr enthaltene $\overset{\circ}{\text{O}}$ allmählig wirklich oxydirend auf die Grundbestandtheile des Guajakes einwirkt; wird aber die noch blaue Tinctur mit einer hinreichenden Menge Platinmohres zusammengeschüttelt, so entfärbt sich die besagte Flüssigkeit beinahe augenblicklich, und es wird hier der ausdrücklichen Bemerkung kaum bedürfen, dass wie auch eine Guajaktinctur gebläuet worden seyn mag, dieselbe mittelst Platinmohres gerade so rasch sich entfärben lässt, als diejenige, welche man durch Wasserstoffsperoxyd unter dem Einflusse des erwähnten Metalles, der Blutkörperchen u. s. w. gebläuet hat.

Wie nach meinen Erfahrungen der freie ozonisirte Sauerstoff das Platin nicht oxydiren kann, so vermag diess auch nicht das in der blauen Guajaktinctur enthaltene $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu thun, und wenn der Platinmohr dennoch die gebläute Harzlösung beinahe augenblicklich entfärbt, so geschieht diess einfach deshalb, weil unter dem Berührungseinflusse des Metalles das $\overset{\circ}{\text{O}}$ der Tinctur bestimmt wird, rasch auf die Bestandtheile ihres Harzes oxydirend einzuwirken.

Man kann daher sagen, dass das Platin wie das Sonnenlicht wirkt, unter dessen Einfluss nach meinen Beobachtungen die blaue Harzlösung ungleich schneller sich entfärbt, als sie diess unter sonst gleichen Umständen in der Dunkelheit thut, und der Unterschied zwischen Licht und Platin besteht nur darin, dass die Wirksamkeit des Metalles diejenige des Lichtes um Vieles übertrifft.

Dass das Platin die Entfärbung der blauen Guajaktinctur in der angegebenen Weise bewirkt, geht aus der Thatsache hervor, dass die durch Wasserstoffsperoxyd und Platinmohr wiederholt gebläute und entfärbte Harzlösung die Fähigkeit verliert, durch irgend ein $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltiges Mittel sich weiter bläuen zu lassen, was offenbar beweist, dass unter den angegebenen Umständen eine Veränderung der chemischen Con-

stitution des Harzes bewerkstelliget wird, die, wie man leicht begreift, im vorliegenden Falle nur durch das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsperoxydes herbeigeführt werden kann. Meinen früheren Versuchen gemäss wird in gleicher Weise eine Guajaktinctur verändert, die man mittelst irgend einer $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Materie, z. B. des Bleisuperoxydes, wiederholt gebläuet und spontan sich hat entfärben lassen.

Aus der Thatsache, dass der Platinmohr die HO_2 -haltige Guajaktinctur erst tief bläuet und dann wieder entfärbt, erhellt mit Gewissheit, dass die eigentliche Oxydation des Guajakes durch das zweite Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsperoxydes nicht plötzlich bewerkstelliget wird, sondern so zu sagen ruckweise erfolgt oder Stadien durchläuft: erst vergesellschaftet sich unter dem Einflusse des Platins das Harz mit dem activen Sauerstoff des besagten Superoxydes, um die wohl bekannte blaue Verbindung zu bilden, in welcher der Sauerstoff noch im übertragbaren oder ozonisirten Zustande sich befindet, und dann erfolgt unter dem fortdauernden Berührungseinflusse des Metalls der eigentliche Oxydationsact des Harzes durch das mit ihm vergesellschaftete $\overset{\circ}{\text{O}}$.

Ehe ich Weiteres berühre, sei mir gestattet, noch einer Thatsache zu erwähnen, die sich auf das Verhalten des unter dem Einfluss des Platins gestellten gewöhnlichen Sauerstoffes zur Guajaktinctur bezieht.

Schon vor Jahren ist von mir ermittelt worden, dass besagte Harzlösung, über frischen mit atmosphärischer Luft in Berührung stehenden Platinschwamm gegossen, sofort sich bläuet. Wie leicht zu vermuthen, zeigt der Platinmohr diese Wirksamkeit in einem noch viel höhern Grade, wesshalb sich auch mit demselben folgende lehrreiche Versuche anstellen lassen.

Füllt man mit frisch bereiteter (harzarmer) Guajaktinctur ein Fläschchen völlig an, führt in diese Flüssigkeit vollkommen sauerstofffreien

(unter Wasser gehaltenen) Platinmohr ein und schüttelt unter sorgfältiger Ausschliessung der Luft das Ganze zusammen, so wird natürlich unter diesen Umständen die Harzlösung durchaus unverändert bleiben. Lässt man aber in die so beumständete Guajaktinctur einige Blasen reinen gewöhnlichen Sauerstoffgases oder atmosphärischer Luft eintreten, und schüttelt man den Inhalt des Fläschchens nur einige Augenblicke, so erscheint die Harzlösung tief gebläuet. Wird nun das noch im Gefäss vorhandene Sauerstoffgas durch Auffüllen mit Guajaktinctur wieder entfernt, das Gefäss luftdicht verschlossen und dann einige Augenblicke lebhaft geschüttelt, so ist die Harzlösung wieder entfärbt, um bei wiederholtem Einführen von Sauerstoffgas unter dem Berührungseinflusse des Platins sich abermals zu bläuen.

Schüttelt man längere Zeit hindurch mit Sauerstoffgas oder Luft und Platinmohr eine gegebene Menge frischer Guajaktinctur zusammen, so wird dieselbe gerade so verändert, als hätte man sie mit freiem ozonisirten Sauerstoff, Wasserstoffsperoxyd u. s. w. behandelt, d. h. sie verliert die Fähigkeit, durch irgend eine $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltige Materie oder auch durch gewöhnlichen unter dem Berührungseinflusse des Platinmohres stehenden Sauerstoff sich zu bläuen. Um dieses Resultat möglichst rasch zu erhalten, wende man eine Guajaktinctur an, die eben nur so viel Harz enthält, als nöthig ist, um sich noch deutlich bläuen zu lassen; dann, wie sich von selbst versteht, erfolgen die eben beschriebenen Veränderungen mehr oder weniger rasch, je nach dem Harzgehalt der angewendeten Tinctur und den Mengen des zum Versuche dienenden Platinmohres und Sauerstoffgases.

Aus den erwähnten Thatsachen geht hervor, dass das Platin erst den mit ihm in Berührung gesetzten gewöhnlichen Sauerstoff chemisch erregt (ozonisirt) und dadurch befähiget, mit dem Guajak sich zu vergesellschaften, ohne dieses eigentlich zu oxydiren, dann aber den so

veränderten Sauerstoff zur raschen Oxydation des Harzes bestimmt, so dass also auch in diesem Falle der eigentlichen Oxydation des Guajakes mehrere chemische Acte vorangehen: Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffes durch den Platinmohr, Vereinigung dieses ozonisirten Sauerstoffes mit dem Guajak und schliesslich die wirkliche Oxydation des Harzes selbst.

Diese verschiedenen Acte erfolgen unter gegebenen Umständen (bei Anwendung verhältnissmässig grosser Mengen Platinmohres und Sauerstoffes und kleiner Quantitäten einer harzarmen Tinctur) so schnell auf einander, dass es das Aussehen hat, als ob die eigentliche Oxydation des Guajaks augenblicklich stattfinde, und wir können nur durch die Anwendung des Kunstgriffes, den Sauerstoff mit wenig Platinmohr und verhältnissmässig viel Guajaktinctur in Berührung zu setzen, augenfällig machen, dass die besagte Oxydation ein wirklicher Processus ist, d. h. mehrere Stadien durchläuft.

Ausser den eben beschriebenen Fällen gibt es noch anderweitige und bereits bekannte Thatsachen, welche zeigen, dass die scheinbar unmittelbar durch gewöhnlichen Sauerstoff bewerkstelligte Oxydation mancher Substanzen ähnlich derjenigen des Guajaks, d. h. ruck- oder stadienweise stattfindet. Der gewöhnliche Sauerstoff wird unter dem Berührungseinflusse des Phosphors erst ozonisirt, bevor er diesen Körper wirklich oxydirt, das Terpentinöl verwandelt erst O in $\overset{\circ}{O}$ und tritt mit letzterem als solchem zusammen, ehe es eine Oxydation erleidet, und ich zweifle nicht daran, dass uns weitere Untersuchungen mit einer grossen Zahl ganz ähnlicher Oxydationsfälle bekannt machen werden. Wie wichtig aber für die theoretische Chemie die Kenntniss der einzelnen Stadien eines Oxydationsprocesses ist, springt in die Augen, und ich wiederhole hier, was ich schon früher bemerkt habe, dass nach meinem Dafürhalten die ruckweise erfolgenden Oxydationen ganz besonders auf

dem organischen Gebiete zu Hause sind, wie wir namentlich in der Respiration der Thiere einen solchen Fall haben.

Kommen wir jedoch wieder auf den eigentlichen Gegenstand dieser Mittheilung zurück. Es ist unlängst von mir die Thatsache ermittelt worden (siehe Poggendorff's Annalen), dass die wässrige phosphorichte Säure mit ozonisirtem Sauerstoffe sich vergesellschaften lässt, ohne von ihm sofort zu Phosphorsäure oxydirt zu werden, und dass eine solche ozonhaltige Säure bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft entsteht. Dieser Sauerstoff wirkt allerdings oxydirend auf die phosphorichte Säure ein, langsam in der Kälte und Dunkelheit, rascher unter dem Einflusse der Wärme und des Lichtes. Platin bringt die gleiche Wirkung augenblicklich hervor, wie daraus erhellt, dass ozonisirte phosphorichte Säure, welche das jodkaliumhaltige Stärkewasser sofort auf das Tiefste bläut, dieses Vermögen nicht mehr zeigt, nachdem sie nur einige Augenblicke mit Platinmohr geschüttelt worden. Das Platin bestimmt das in der wässrigen phosphorichten Säure enthaltene $\overset{\circ}{O}$ diese Verbindung zu Phosphorsäure zu oxydiren, gerade sowie das gleiche Metall den in der blauen Guajaktinctur vorhandenen ozonisirten Sauerstoff zur raschen Oxydation des Harzes antreibt.

Ozonisirter Aether, welcher das trockene jodkaliumhaltige Stärkewasser ziemlich bald auf das Tiefste bräunt oder das feuchte bläut, verliert diese Eigenschaft beim Schütteln mit Platinmohr augenblicklich und durch eine gleiche Behandlung büsst auch das Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers sein oxydirendes Vermögen ebenfalls beinahe augenblicklich ein.

Aus den angeführten Thatsachen erhellt somit, dass dem Platinmohr das Vermögen zukommt, das in dem Wasserstoffsperoxyd, der phosphorichten Säure, dem Aether und dem Erzeugniss der langsamen

Verbrennung des Aethers enthaltene $\overset{\circ}{\text{O}}$ rasch auf die mit ihm vergesellschafteten oxydirbaren Materien zu werfen und in denselben wirkliche Oxydationen zu verursachen.

Wie das Platin alle diese Wirkungen hervorbringt, wissen wir dermalen noch nicht, aber wie schon weiter oben angedeutet worden, ist es wahrscheinlich, dass aus demselben Grunde, wesshalb das Metall schon in der Kälte den gewöhnlichen Sauerstoff bestimmt, freien Wasserstoff zu oxydiren, Weingeist in Essigsäure überzuführen, die Guajak-tinctur zu bläuen u. s. w., auch von ihm die vorhin erwähnten Berührungswirkungen bewerkstelliget werden, z. B. also das zweite Sauerstoffaequivalent des Wasserstoffsperoxydes auf das gelöste Guajak übergeführt, die gebläute Tinctur entfärbt wird u. s. w.

Die ersteren Oxydationswirkungen hat man bekanntlich durch die Annahme zu erklären gesucht, dass der Sauerstoff durch das Platin seiner Gasförmigkeit beraubt werde, von welcher die Chemiker behaupten, sie wirke der chemischen Affinität der Körper entgegen. Aus vielen Gründen kann ich dieser Erklärungsweise nicht beistimmen, hauptsächlich aber aus folgenden.

Der freie ozonisirte Sauerstoff existirt gleich dem gewöhnlichen im gasförmigen Zustande, und dennoch vermag jener schon in der Kälte energische Oxydationswirkungen hervorzubringen, z. B. selbst das Silber zu oxydiren.

Da nun das ausserordentliche oxydirende Vermögen des ozonisirten Sauerstoffes neben seiner Gasförmigkeit besteht, so kann letztere seiner chemischen Wirksamkeit keinen Eintrag thun, und muss desshalb die nächste Ursache des besagten eminenten Oxydationsvermögens in etwas anderem als in Cohärenzverhältnissen liegen. Ueberdiess kennen wir

noch anderweitige gasförmige Körper, wie z. B. das Chlor, welche als solche schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grösster Leichtigkeit chemische Verbindungen eingehen.

Der im Wasserstoffsuperoxyd, der ozonisirten phosphorichten Säure, dem ozonisirten Aether u. s. w. enthaltene active und übertragbare Sauerstoff ist seiner Gasförmigkeit beraubt, also schon in einem stark verdichteten Zustande, und dennoch kann derselbe längere Zeit neben leicht oxydirbaren Materien: dem Guajak, der phosphorichten Säure u. s. w. liegen, ohne dieselben zu oxydiren, während der gleiche Sauerstoff unter dem Einflusse des Platinmohres sofort Oxydationswirkungen hervorbringt. Soll etwa das Metall den in den erwähnten Flüssigkeiten vorhandenen übertragbaren Sauerstoff noch mehr verdichten, und dadurch dessen chemische Wirksamkeit steigern? Ich bin nicht geneigt, diess zu glauben, um so weniger, als in gewissen Fällen selbst gasförmige Körper dem Platin ähnlich auf den mit einer flüssigen Materie vergesellschafteten Sauerstoff wirken.

Der im ozonisirten Terpentinöl enthaltene Sauerstoff wirkt verhältnissmässig langsam oxydierend auf die Indigotinctur ein, wie aber in dem folgenden Nachtrag angegeben ist, bestimmt die schweflichte Säure diesen Sauerstoff zur raschen Oxydation des gelösten Indigoblaues, wie diess der Platinmohr thut.

Das oxydirende Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, welches für sich allein die Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermag, bewirkt diese Reaction beim Einführen von Spuren schweflichter Säure gerade so wie der Platinmohr.

Noch weniger aber kann ich die Ansicht des Herrn de la Rive theilen, welcher dafür hält, dass das Platin selbst in der Kälte mit gewöhnlichem Sauerstoff sich verbinde und das Oxyd dieses Metalles es

sei, welches den freien Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, den Weingeist in Essigsäure verwandle u. s. w.

Nach dieser Annahme würde wohl das Platin auch durch das Wasserstoffsuperoxyd, die ozonhaltige phosphorichte Säure u. s. w. erst oxydirt, und gäbe dann das so gebildete Platinoxid seinen Sauerstoff sofort wieder an das Guajak, die phosphorichte Säure u. s. w. ab, um diese Substanzen wirklich zu oxydiren.

Wiederholt angestellte Versuche haben mich überzeugt, dass weder der gewöhnliche noch selbst der ozonisirte Sauerstoff das Platin auch nur spurenweise zu oxydiren vermag, welche Thatsache mir allein schon die Unzulässigkeit der besagten Hypothese darzuthun scheint.

Meine Meinung geht somit dahin, dass der Einfluss, welchen das Platin auf die chemische Thätigkeit sowohl des freien als in gegebenen Fällen auch des gebundenen Sauerstoffes ausübt, durch die bisher darüber aufgestellten Ansichten nicht erklärt werde.

Zweiter Nachtrag zu der voranstehenden Abhandlung.

Ueber einige Berührungswirkungen der schweflichten Säure.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt, dass die schweflichte Säure den gewöhnlichen Sauerstoff bestimme, das in Schwefelsäure gelöste Indigo-blau zu oxydiren, langsam in der Dunkelheit, ziemlich rasch unter dem Einflusse des Sonnenlichtes, wie auch dass SO_2 die Bleichwirkung der Eisenoxydsalze auf die Indigotinctur sehr beschleunige. Durch Indigo-lösung ziemlich stark gefärbte Leinwandstreifen werden in einem besonnten Gemeng von Sauerstoff- und SO_2 -Gas in wenigen Stunden

gebleicht, während sie unter sonst gleichen Umständen in reinem Sauerstoffgas oder gasförmiger schweflichter Säure sich innerhalb eines solchen Zeitraumes nicht merklich verändern.

Mittelt Indigotinctur gebläute aber stark verdünnte Lösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem oder salzsaurem Eisenoxyd entfärben sich bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam von selbst; die Anwesenheit von schweflichter Säure veranlasst aber das dritte Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes sofort oxydirend auf das gelöste Indigo blau einzuwirken, wie aus der augenblicklichen Entfärbung einer durch Indigotinctur auch stark gebläuten Eisenoxydsalzlösung bei Zusatz weniger Tropfen wässriger SO_2 erhellt.

Den angegebenen Thatsachen reihen sich die folgenden an. Bekanntlich wirken die ozonisirten Camphenöle bleichend auf die Indigolösung, es findet aber diese Reaction bei gewöhnlicher Temperatur nicht augenblicklich statt, so dass, wie schon anderwärts erwähnt worden, ozonisirtes Terpentinöl, welches das Zweihundertfache seines Gewichtes meiner Normalindigolösung zu zerstören vermag, einige Zeit mit dieser Menge geschüttelt werden muss, bevor die völlige Entbläuung eintritt. Setzt man aber zu einem Gemenge des besagten Oeles mit Indigolösung etwas wässrige schweflichte Säure, so erfolgt die Zerstörung der Tinctur beinahe augenblicklich *).

Die frisch bereitete phosphatische Säure enthält nach meinen neuen

*) Die bequemste Art selbst sehr kleine Mengen activen Sauerstoffes in einem Camphenöle zu entdecken, besteht darin: einige Tropfen des zu prüfenden Oeles mit etwas Wasser zusammenzuschütteln, das man mittelst Indigolösung merklich aber nicht stark gebläut hat, und dann diesem Gemenge einige Tropfen wässriger SO_2 unter Schütteln beizufügen. Entfärbt sich dasselbe sofort, so enthält das Oel activen Sauerstoff.

Untersuchungen noch nachweisbare Mengen ozonisirten Sauerstoffes, weshalb dieselbe nicht nur den jodkaliumhaltigen Stärkekleister bläut, sondern auch gelöstes Indigoblau zerstört, was jedoch langsam geschieht. Fügt man aber einer solchen mit Indigotinctur nur schwach gebläueten Säure einige Tropfen schweflichter Säure zu, so findet augenblickliche Entfärbung statt. Gemäss den weiter oben gemachten Angaben wird die Indigolösung auch durch das Erzeugniss der langsamen Verbrennung allmählig zerstört; nach meinen Erfahrungen erfolgt aber die Reaction dieses durch Indigo gebläueten Aetherproductes beim Zufügen schweflichter Säure eben so gut als augenblicklich. Ein Gleiches findet mit ozonisirtem Aether statt.

Es wird wohl hier kaum der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass die Indigolösung durch die erwähnten Mittel nicht zerstört wird, falls man erst die schweflichte Säure mit dem ozonisirten Terpentinöl, der ozonhaltigen phosphatischen Säure u. s. w. vermischt und dann die Tinctur beifügt, weil in diesem Falle SO_2 selbst sich des activen Sauerstoffes bemächtigt, um sich zu SO_3 zu oxydiren.

Eine stark verdünnte Lösung der Chromsäure oder des Kalibichromates bewirkt in der Kälte die Zerstörung der Indigotinctur höchst langsam, während ein solches Gemisch beim Zufügen von SO_2 augenblicklich entfärbt wird.

Kalichloratlösung ist bekanntlich in der Kälte ohne alle Wirkung auf die verdünnte Indigolösung, nach meinen Erfahrungen selbst dann, wenn die erwähnte Salzlösung mit etwas Schwefelsäure versetzt ist, fügt man aber zu Kalichlorat-haltigem und durch Indigotinctur stark gebläuetem Wasser einige Tropfen schweflichter Säure, so verschwindet die Färbung des Gemisches augenblicklich und ist der Farbstoff zerstört.

Einige andere augenfällige Beweise von dem Einflusse, den die

schweflichte Säure auf gebundenen Sauerstoff ausübt, sind folgende Thatsachen.

Sehr stark verdünnte Chromsäure färbt die Guajaktinctur entweder gar nicht mehr oder doch nur höchst langsam blau, unter dem Einflusse der schweflichten Säure jedoch augenblicklich. Eben so verhält sich das gelöste Kalibichromat.

Um sich hievon zu überzeugen, vermische man einige Tropfen der besagten Lösungen mit frischer Guajaktinctur und nähere die geöffnete Mündung einer SO_2 -haltigen Flasche auf einige Augenblicke dem Gefäß, worin sich jenes Gemisch befindet. Indem letzteres bewegt wird, tritt in dasselbe eine hinreichende Menge gasförmiger SO_2 , um die Flüssigkeit auf das Tiefste zu bläuen, welche Färbung jedoch in Folge einer weiteren Einwirkung der schweflichten Säure rasch verschwindet. Unter den erwähnten Umständen lässt sich die Guajaktinctur auch mittelst des frisch bereiteten Erzeugnisses der langsamen Verbrennung des Aethers oder verdünnter Kalichloratlösung bläuen.

Aus voranstehenden Thatsachen erhellt, dass die schweflichte Säure das Vermögen besitzt, schon bei gewöhnlicher Temperatur zur raschen oxydirenden Thätigkeit eine Reihe sauerstoffhaltiger Materien anzuregen, welche unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar keine oder nur langsame Oxydationswirkungen hervorbrächten, und dass es mehr als einen Fall gibt, wo SO_2 gerade so wirkt, wie das Platin, die Blutkörperchen, der Kleber u. s. w., wo also anstatt der letztgenannten Substanzen schweflichte Säure genommen werden könnte, und dennoch das gleiche chemische Ergebniss erhalten würde.

Diese in gewissen Fällen zwischen der Wirksamkeit so verschiedener Materien sich zeigende Uebereinstimmung halte ich für eine Thatsache, welche die ganze Aufmerksamkeit des wissenschaftlichen Chemikers

in Anspruch zu nehmen verdient, weil die Kenntniss der nächsten Ursache einer solchen gleichen Wirkungsweise kaum fehlen kann, unsere noch so lückenhafte Einsicht in den Zusammenhang der chemischen Erscheinungen wesentlich zu erweitern.

Dass die bisherigen Versuche, von den chemischen Phänomenen sich Rechenschaft zu geben, nicht genügen, sieht jeder unbefangene und vorurtheilsfreie Forscher nur zu wohl ein; denn gehe man von der Annahme aus: es gebe eine eigenthümliche Kraft, die sogenannte Affinität, welche die Stoffe zur chemischen Thätigkeit bestimme, oder leite man letztere mit Davy und Berzelius von electricischen Anziehungen oder Abstossungen ab, so wird nach meiner Meinung durch keine dieser Hypothesen auch nur entfernt genügend erklärt, was sie begreiflich machen sollen.

Der dermalige Stand unseres chemischen theoretischen Wissens ist in der That so, dass es mir höchst rätlich erscheint, einstweilen noch aller Erklärungsversuche sich zu enthalten und die Ermittlung weiterer fundamentalen Thatsachen abzuwarten, wollen wir anders nicht Gefahr laufen, das, was wir heute für Erklärung ausgeben, schon nach wenigen Jahren auf das Verzeichniss menschlicher Irrthümer gesetzt zu sehen.
