

# Das Wasserstoffsperoxyd und seine Beziehungen zu den Fermenten

Autor(en): **Schaer, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft Bern**

Band (Jahr): - **(1869)**

Heft 684-711

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-318829>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

**Ed. Schaer.**

## Das Wasserstoffsuperoxyd und seine Beziehungen zu den Fermenten.

---

Selten ist wohl, mit Ausnahme einiger Verbindungen der organischen Chemie, ein Körper zu solch ungeahnter theoretischer Bedeutung in der Wissenschaft gelangt, als jenes von Thénard zuerst aufgefundene und in seinen äussern Merkmalen fast unscheinbare Hyperoxyd des Wasserstoffs. Zwar gibt es kaum ein Lehrbuch der Chemie älteren oder neueren Datums, in welchem nicht an passender Stelle eine regelrechte Beschreibung dieser Verbindung sich vorfände; immerhin aber beschränken sich die betreffenden Angaben grösstentheils auf die grosse Unbeständigkeit und die verschiedenen eigenthümlichen Zersetzungen des Superoxyds, und kaum möchte Jemand daraus entnehmen, welch hohes und allgemeines Interesse diese merkwürdige Substanz zur Stunde besitzt. Bekannter ist vielleicht andererseits die bedeutende Stellung, welche dem Wasserstoffsuperoxyd lange Jahre hindurch in den Forschungen des Mannes geworden ist, der sich wohl anerkannter Maassen die grössten Verdienste um die Erkenntniss der einzelnen Zustände des Sauerstoffs erworben hat, selbst dann, wenn nur die Anzahl der ermittelten Thatsachen als Maassstab angenommen werden sollte. Nachdem Schönbein zu wiederholten Malen in dem so

charakteristischen Verhalten des W.-Superoxyds zu einer Reihe anderer Materien wichtige Stützen für seine Ansichten über den Sauerstoff gefunden hatte und, angeregt durch seine eigenen Ergebnisse und Hypothesen, in seiner genialen Weise zu immer neuen überraschenden Thatsachen geführt worden war, hat er in der letzten Zeit seines Lebens eine Anzahl das Wasserstoffsuperoxyd betreffender Facta ermittelt, die nicht nur als einzelne Beobachtungen unsre Aufmerksamkeit verdienen, sondern vielmehr gerade in ihrem Zusammenhange uns auf einmal und in fast unvorbereiteter Weise einen tiefen, vielversprechenden Blick in das Gebiet der Gährung, diese räthselhafte Seite der chemischen Wissenschaft, eröffnen und daher als letztes Vermächtniss des greisen, unermüdlichen Forschers zweifachen Werth besitzen. So schien es mir nicht ganz unpassend, diesen Gegenstand auch hier zur Sprache zu bringen, selbst auf die Gefahr hin, diese Zeilen als den Zwecken einer pharmaceutischen Zeitschrift fernerstehend beurtheilen zu hören; ja, ich fühle mich dazu in gewissem Sinne sogar verpflichtet, nicht nur durch meine persönliche Ueberzeugung von der Wichtigkeit der hier auftretenden Fragen, sondern namentlich durch die allzugesdrängte Kürze, mit der in einer frühern Arbeit „über den thätigen Sauerstoff und seine physiologische Bedeutung. September 1868.“ Wittstein's V.-J.-Schrift für Pharmacie XVIII. 4. dieser Abschnitt behandelt werden musste. Der gegenwärtige Anlass bietet zugleich Gelegenheit, eine Anzahl längst ermittelter, allein noch nicht allgemein genug gewürdigter Thatsachen in Betreff des W.-Superoxyd's in Erinnerung zu bringen und nächstdem einzelne wenige eigene Beobachtungen mitzutheilen, die sich unmittelbar an Schönbein's letzte Untersuchungen anschliessen.

Vorerst sei es gestattet, einige allgemeinere Bemerkungen über das in Rede stehende Oxyd vorausgehen zu lassen: Alle über das Wasserstoffsperoxyd bisher bekannt gewordenen Thatsachen, von den ersten Beobachtungen seines Entdeckers Thénard bis zu den neuesten Schönbein's und anderer mit diesem Gegenstand vertrauter Chemiker, scheinen mit grosser Uebereinstimmung die Ueberzeugung zu befestigen, dass wir in dem Körper  $\text{HO}^2$  eine Verbindung von eigenthümlicher Constitution vor uns haben, in welcher jedenfalls die beiden Sauerstoffatome nicht in gleicher Weise chemisch gebunden sein können. Zu dieser Ansicht führt namentlich die spontane Zersetzung des W.-Speroxyds, welche durch Licht, Temperaturerhöhung und Gegenwart von Alkalien wesentlich beschleunigt, durch Säuren dagegen verlangsamt wird, sodann die leichte Uebertragbarkeit des 2ten O.-Atom's auf eine Reihe oxydirbarer Materien und endlich das Zerfallen der Verbindung in Wasser- und Sauerstoff unter dem Einfluss gewisser Substanzen, die dadurch selbst in keiner Weise verändert werden und daher nach dem bekannten Ausdruck der Schule als „katalytisch-wirkend“ anzusehen sind. Schärfer und bestimmter wurde von chemischer Seite die Auffassung des W.-Speroxyds, als die einlässlichen und langjährigen Studien über den Sauerstoff endlich die Thatsache zur Gewissheit erhoben hatten, dass dieses Element sowohl frei, als in seinen Verbindungen in einem eigenthümlich veränderten Zustande zu existiren vermag, in welchem es sich sowohl in seinen physikalischen und physiologischen Eigenschaften, als in seinem chemischen Verhalten sehr entschieden unterscheidet. Bekannt ist, dass der neuerkannte, veränderte Sauerstoff auf Veranlassung seines Entdeckers zum Unterschied von dem gewöhnlichen, neutralen O die

Bezeichnung »activer« oder »thätiger« Sauerstoff erhielt, nachdem demselben, seines sehr merkbaren Geruches halber, schon anfangs der Name »Ozon« geworden war. Die zahlreichen Beobachtungen über diesen thätigen Sauerstoff mussten bald dazu führen, auch unser W.-Superoxyd als eine ozonführende Verbindung zu betrachten und in der That glaubte Schönbein, der sich mit wenigen Andern wohl am gründlichsten mit diesem Superoxyd befasst hat, längere Zeit hindurch, dasselbe als eine Verbindung von Wasser mit Ozon ansehen zu müssen und bediente sich daher der rationellen Formel  $\text{HO}\bar{\text{O}}$ . Zu dieser Auffassungsweise sah er sich um so mehr veranlasst, als er selbst in den frühesten Perioden seiner Sauerstoffuntersuchungen das Ozon als gasförmiges W.-Superoxyd betrachtet hatte; ausserdem aber hatte sich ergeben, dass  $\text{HO}^2$ , namentlich in concentrirter Lösung, eine Reihe von Körpern, so z. B. metallisches Eisen, Aluminium, Eisenoxydulsalze, Jodkalium u. a. in gleicher Weise zu oxydiren vermag, wie das freie Ozon oder wie Bleisuperoxyd, salpetrige Säure, Chromsäure und andere Materien, in denen wir das Vorhandensein thätigen Sauerstoffs wohl unbedingt voraussetzen müssen. So schien denn in der That eine gewisse Anzahl von Thatsachen die Einreihung des W.-Superoxyds in die Classe der sogenannten »Ozonide« zu unterstützen; und dennoch konnte und sollte diese Ansicht, welche immerhin einen namhaften Theil der schon längst bekannten Eigenschaften jener Verbindung des gänzlichen unerklärt liess, nicht von sehr langer Dauer sein. Angeregt durch die längst beobachtete und eigenthümlichste Reaction des W.-Superoxyds, nämlich seine Zersetzung durch die metallischen Superoxyde und Oxyde der edlen Metalle, bei welchem Vorgange bekanntlich eine Desoxydation sowohl

des  $\text{HO}^2$  als der genannten Oxyde eintritt, hatte Schönbein sein chemisches Verhalten in dieser Richtung weiter untersucht und die ebenso sonderbare als wichtige Thatsache gefunden, dass das Superoxyd des Wasserstoffs sich mit sämtlichen, von ihm als „Ozonide“ angesehenen Verbindungen in derselben Weise, d. h. unter beiderseitiger Reduction und Entweichen durchaus neutralen Sauerstoffs zersetzt. Hieran reihten sich zahlreiche Beobachtungen über das Auftreten von  $\text{HO}^2$  in den mannigfaltigsten „langsamen Oxydationen“ unorganischer und organischer Substanzen, sowie über die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe auf den Sauerstoff, mit dem dieselben eine dem W.-Superoxyd in fast allen Beziehungen durchaus analoge Verbindung zu bilden vermögen; und nachdem nun auch aus Baryumhyperoxyd durch Schwefelsäure ein mit besondern Eigenschaften versehener Sauerstoffabgeschieden worden war, der sich vom gewöhnlichen O und Ozon entschieden genug durch die Fähigkeit unterschied, in Berührung mit HO W.-Superoxyd zu bilden, vermochte Schönbein diese theoretisch so bedeutamen Facta nicht mehr unberücksichtigt zu lassen. Er betrachtete das erwähnte, aus  $\text{BaO}^2$  erhaltene Gas als einen vom Ozon verschiedenen, chemisch veränderten Sauerstoff, den er „Antozon“ nannte, nahm die Existenz zweier verschiedener allotroper Sauerstoffzustände an, die in eigenthümlichen polaren Beziehungen zu einander stehen und begründete so seine Lehre der Polarisation und Depolarisation des Sauerstoffs, eine Theorie, die hier keineswegs des weitem besprochen werden soll, da sie andern Orts wiederholt erwähnt wurde und als hinlänglich bekannt voraussetzen ist. Es theilen sich nach dieser Hypothese sämtliche bis dahin unterschiedslos als „Oxydationsmittel“ oder »Verbindungen mit locker gebundenem

Sauerstoff“ betrachteten Materien in die zwei Gruppen der Ozonide und Antozonide, die sich, wenn miteinander in Berührung gebracht, unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffs gegenseitig zu desoxydiren vermögen, da unter diesen Umständen die beiden S.-Modificationen durch Contact sich zu neutralem O ausgleichen und somit die Zerlegung jener Verbindungen, deren charakteristische Bestandtheile sie eben bilden, zur nothwendigen Folge haben müssen. In die Classe der Antozonide stellte Schönbein das Wasserstoffsperoxyd und die Superoxyde der Alkalien und alkalischen Erden, weil nur durch Behandlung dieser Körper mit Säuren Wasserst.-Superoxyd erhalten werden kann; dieses letztere aber betrachtete er gewissermaassen als den Typus für alle antozonidischen Verbindungen, wozu namentlich die wichtige Thatsache berechnete, dass das freie Antozon mit Wasser direct zu  $\text{HO}^2$  zusammen zu treten vermag und andererseits  $\text{HO}^2$  in Berührung mit freiem Ozon die Bildung von HO und neutralem O bewirkt. Allein auch historische Gründe sicherten dem W.-Superoxyd eine nicht geringe theoretische Bedeutung in den Schönbein'schen Anschauungen über den Sauerstoff, insofern bei der Electrolyse des Wassers, welche ja den ersten Anstoss zur Entdeckung des Ozons und damit zur ganzen Chemie des thätigen Sauerstoffs gegeben hatte, das Auftreten von  $\text{HO}^2$  schon längst als constante und charakteristische begleitende Erscheinung erkannt wurde, die auch in ihren quantitativen Verhältnissen mit der Bildung des ozonisirten O durchaus Hand in Hand geht und daher sofort zu verschiedenen Schlussfolgerungen führen musste, von denen mehrere im Laufe der Jahre wesentlich modificirt worden sind. So ist nach der Schönbein'schen Annahme über die Polarisation des Sauerstoffs das soeben erwähnte Factum lediglich das

Resultat des polarisirenden Einflusses der strömenden Electricität auf den vom Wasserstoff sich lostrennenden Sauerstoff; aus dem neutralen O entstehen zwei verschiedene allotrope Modificationen dieses Elementes, von denen die eine sich als negativ-activer S. oder Ozon dem übrigen Gase beimengt, während die zweite als Antozon mit HO zu HO<sup>2</sup> zusammentritt. Nun erscheint es aber für die Erkenntniss des Sauerstoffs auf seinem ganzen weiten Gebiete als eine der wichtigsten Fragen, ob ausser der Electricität, der Wärme und dem Lichte auch gewisse Materien als solche zustandverändernd sowohl auf den neutralen S. als auf seine thätigen Formen einzuwirken vermögen. Schönbein glaubte durch langjährige Erfahrungen geleitet, diese Frage auf das Entschiedenste bejahen zu müssen und es ist jedenfalls auffallend, wie sehr eine solche Annahme das Verständniss einer ausserordentlichen Anzahl von Thatsachen erleichtert. Namentlich gilt diess von den mannigfachen Zersetzungen des W.-Superoxyds, mit denen wir uns in gegenwärtiger Mittheilung zu befassen gedenken. Abgesehen von der freiwilligen Zersetzung des HO<sup>2</sup>, welche jede Theorie durch die offenbar weit losere Anlagerung des 2ten O.-Atomes und die in solchen Fällen stets beschleunigend wirkende Wärme zu erklären haben wird, lassen sich nach den neuen Ansichten über den S.-Stoff die übrigen Zersetzungen des Superoxyds sämmtlich in zwei Categorien fassen; entweder nämlich gelangt HO<sup>2</sup> in Berührung mit Ozoniden, d. h. Verbindungen mit negativ-activem S.-Stoff, und in diesem Falle findet die sogenannte Deposition oder Ausgleichung des Ozons und des in HO<sup>2</sup> enthaltenen Antozon's Statt; beide Verbindungen werden reducirt und neutraler Sauerstoff entweicht. Hieher gehören z. B. die zersetzenden Wirkungen der metallischen



Superoxyde und Oxyde der edlen Metalle, der Uebermangansäure, unterchlorigten Säure; die ebenfalls hier beizuzählende Einwirkung der Chromsäure auf  $\text{HO}^2$ , bei welcher zuerst eine eigenthümliche blaue Verbindung von  $\text{CrO}^3$  und  $\text{HO}^2$  entsteht und erst dann die gegenseitige Desoxydation beider Sauerstoffverbindungen beginnt, bildet einen der interessantesten Belege für die stets mehr sich bewährende Annahme, dass viele chemische Reactionen, bei denen das wichtigste Element, der Sauerstoff, im Spiele steht, in gewissen successiven, leider aber unsern Sinnen und Hilfsmitteln nur selten zugänglichen Stadien sich abwickeln. Diess die eine Art der Zerlegung des W.-Superoxyds; in allen übrigen Fällen dagegen tritt nach Schönbein's Ansicht die Zersetzung dadurch ein, dass die mit  $\text{HO}^2$  zusammengebrachte Substanz, sei dieselbe nun Element oder chemische Verbindung, „zustandsverändernd« auf die eine Hälfte des in  $\text{HO}^2$  enthaltenen O wirkt; das Antozon oder der positiv-active O wird in Ozon oder negativ-activen O umgewandelt und trennt sich in demselben Momente von dem Complex  $\text{HO}$ . Hierbei entweicht entweder der Sauerstoff und die betreffende katalysirende Materie bleibt gänzlich unverändert, oder aber es tritt der Sauerstoff von  $\text{HO}^2$  auf den damit im Contact stehenden Körper über und wir sehen dann eine Zersetzung von  $\text{HO}^2$  ohne irgend eine Entwicklung von Sauerstoff. In ersterer Weise wird z. B.  $\text{HO}^2$  durch einige feinertheilte edle Metalle, namentlich Platin, zerlegt, sowie auch durch gepulverte Kohle und einige andre Materien, während sich die in 2ter Linie angeführte Erscheinung auf alle diejenigen Fälle bezieht, wo  $\text{HO}^2$  als Oxydationsmittel in gewöhnlichem Sinne auftritt. In dieser Art verhält sich  $\text{HO}^2$  unter Anderen gegen einige Metalle, wie Aluminium, Eisen, Zink, und gegen

arsenige Säure, Bleioxyd, Eisenoxydul und Jodkalium; unter den so gebildeten Oxyden sind einzelne, wie z. B. das Eisenoxyd und Bleisuperoxyd, entschiedene Ozonide und deuten schon dadurch auf eine mit dem O des  $\text{HO}^2$  vorgegangene Veränderung irgend welchen Grades. In einigen wenigen Fällen endlich geht nach den Anschauungen Schönbein's der positiv-active S. von  $\text{HO}^2$  unmittelbar und unverändert auf andre Oxyde über; es betrifft diess die Bildung von Baryum-Strontium- und Calcium-superoxyd durch Behandlung der betreffenden gelösten Oxydhydrate mit W.-Superoxyd; daher die Einreihung dieser Peroxyde in die Classe der Antozon führenden Verbindungen. Bekanntlich wird aber in Betreff der Reactionen des  $\text{HO}^2$  von verschiedenen Seiten immer von neuem angewendet, dass zur Erklärung desselben die Annahme einer vom Ozon abweichenden 2ten O.-Modification durchaus nicht unbedingt gefordert werde, sondern dass vielmehr der ganze Complex der erwähnten Erscheinungen von dem Zustand sehr lockerer Verbindung herrühre, in welchem sich ein Theil des Sauerstoffs in jenem Superoxyd befinde, möge man nun diesen Sauerstoff als neutralen S. betrachten und die durch  $\text{HO}^2$  bewirkten Oxydationen aus dem status nascendi erklären, oder aber denselben, wie in  $\text{NO}^4$ ,  $\text{ClO}$ ,  $\text{CrO}^3$  in ozonisirtem Zustande annehmen, wozu namentlich die Ueberführung von  $\text{FeO}$  und  $\text{PbO}$  in  $\text{Fe}^2\text{O}^3$  und  $\text{PbO}^2$  durch W.-Superoxyd zu berechtigen scheint. Dieser Ansicht gegenüber möge hier nur auf zwei Thatsachen hingewiesen werden, die mit einer solchen Erklärungsweise im grellsten Widerspruche stehen und jedenfalls klar beweisen, wie wenig dieselbe zu einem wirklichen Verständniss der Chemie des W.-Superoxyd's zu führen vermag. Schon vor mehreren Jahren hatte nämlich Schönbein die

Behauptung aufgestellt, dass nach seinen zahlreichen Erfahrungen sich das W.-Superoxyd keineswegs als so veränderlich erweise, wie man es seit seiner Entdeckung allgemein zu betrachten gewohnt sei; denn einmal lasse sich dasselbe in verdünnter wässriger Lösung bei 400° zum Theil unzersetzt destilliren und an einem damit benetzten Papierstreifen hafte selbst nach scharfem Austrocknen noch eine hinreichende Menge  $\text{HO}^2$  fest, um damit die charakteristischen Reactionen sämmtlich hervorrufen zu können; sodann aber unterscheide sich  $\text{HO}^2$  von den meisten andern Verbindungen mit leicht übertragbarem Sauerstoff durch seine vollkommene Indifferenz gegen sehr oxydirbare Körper, wie Phosphor, Gerbsäure, Pyrogallussäure, frisches Albumin, Kohlenhydrate u. s. w. Diese merkwürdigen Beobachtungen bestätigte er auf das Entschiedenste in einer seiner letzten Untersuchungen über  $\text{HO}^2$ , in welcher er nachwies, dass wässrige Lösungen des Superoxyd's, welche zu verdünnt sind, um die chemischen Reactionen auf  $\text{HO}^2$  eintreten zu lassen, durch längeres Abdampfen in der Siedhitze leicht so concentrirt werden können, dass nun alle Reactionen, auch die wenigst empfindlichen, anzustellen sind. Im fernern lieferte er den Beweis, dass eine Flüssigkeit, die nur sehr kleine Mengen von Superoxyd enthält, auch nach mehrstündigem Contact mit *phosphoriger Säure* bei einer Temperatur von 400° immer noch auf das deutlichste ihren Gehalt an  $\text{HO}^2$  verräth, ja sogar die betreffenden Reactionen weit leichter und schärfer, als vor dem Beginn des Siedens zeigt. Angesichts dieser so bemerkenswerthen Thatsachen, die ich nach vorgenommener eigener Untersuchung in allen Theilen zu bestätigen habe, drängt sich wohl von selbst die Frage auf: Ist es irgendwie denkbar, wie ein Körper mit so locker gebundenem

Sauerstoff, dass er in beträchtlicher Verdünnung schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Contact mit gewissen feinertheilten Metallen und Oxyden lebhaft zerlegt wird, in demselben Concentrationsgrade durch Temperaturerhöhung auf den Siedepunkt des Wassers relativ nur unbedeutend beeinflusst werden kann, und ist es erklärlich, dass eine Sauerstoffverbindung, wenn dieselbe wirklich einen Theil ihres O in demselben Zustande loser Vereinigung und chemischer Erregung enthält, wie die Chromsäure, Uebermangans., unterchlorige S. und andere Oxydationsmittel, sich gegen eine Anzahl der oxydirbarsten Materien, selbst in höherer Temperatur durchaus unthätig verhält, während diese Körper durch die genannten Agentien sehr leicht und energisch oxydirt werden?

Die Beantwortung dieser Frage kann nur eine verneinende sein und combiniren wir damit noch den hinlänglich bekannten Umstand, dass die schnellste und heftigste Zersetzung des  $\text{HO}^2$  nicht durch Metalle und einzelne reducirende Substanzen, sondern durch die mit Sauerstoff im Maximum gesättigten Verbindungen (wie  $\text{Mn}^2 \text{O}^7$ ,  $\text{PbO}^2$ ,  $\text{ClO}^7$ ) bewirkt wird, so ist wohl ersichtlich, dass zum Verständniss der Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds in all' ihren besondern Erscheinungen die bisherigen, gewöhnlichen Annahmen keineswegs genügen können. Hier möge auch in Betreff der unserem Superoxyd zukommenden rationellen Formel die Bemerkung einfließen, dass es schwerlich als eine wesentliche Förderung der Chemie des Sauerstoffs zu betrachten sein dürfte, wenn die moderne Richtung, in ihrem genialen und lobenswerthen Bestreben, die Schranken zwischen unorganischer und organischer Chemie immer mehr zu entfernen, auch das Wasserstoffsuperoxyd in den neuesten

Lehrbüchern mit dem Siegel ihrer Anschauungen kennzeichnet; in der That begnügt man sich nicht damit, die bisherige Schreibweise in  $H^2O^2$  ( $O = 16$ ) umzuändern, sondern betrachtet den Körper gewissermaassen als eine Verbindung zweier Molecüle „Hydroxyl“ (HO) und nimmt dabei an, es seien 2 Atome des einwerthigen Wasserstoffs mit 2 Atomen des zweiwerthigen Sauerstoffs in der Weise verbunden, dass in je einem Atom O eine Atomigkeit durch 1 Atom H gesättigt werde, während die beiden andern Atomigkeiten des O sich unter sich selbst ausgleichen. So ergibt sich an der Hand dieser Hypothese, welche beinahe einzig die gegenseitige Anlagerung der sogenannten Attractionscentren in's Auge fasst und sich daher genöthigt sieht, die zwischen 2 Sauerstoffatomen thätige Anziehung und die zwischen Sauerstoff und Wasserstoff bestehende chemische Verwandtschaft als vollkommen gleichartige und gleichwerthige Kräfte anzusehen, ein scheinbar sehr einfaches Bild der Constitution des Wasserstoffsuperoxyds; es will mir aber scheinen, als ob man weit besser daran thäte, für den Augenblick von jeder genauern Formulirung in dem erwähnten Sinne abzustehen; denn diese Betrachtungsweise ignorirt die aus sämtlichen Beobachtungen unzweifelhaft sich ergebende Verschiedenheit der beiden Sauerstoffhälften in  $HO^2$  und verstösst somit gegen eine der ersten Bedingungen einer rationellen chemischen Formel. In dem Nachfolgenden werde ich mir daher erlauben, die von Schönbein bis in seine letzten Arbeiten angenommene, bisherige Schreibweise  $HO^2$  ebenfalls einzuhalten und das W.-Superoxyd als eine Verbindung zu betrachten, welche einen Theil ihres Sauerstoffs in irgendwie modificirtem Zustande führt; ja, ich werde sogar diese zweite Sauerstoffhälfte, ebensowohl aus objectiven Gründen wie

zum Zwecke kürzerer Bezeichnung, nach dem Vorgang Schönbein's als „Antozon“ und  $\text{HO}^2$  als „Antozonid“ anführen, ohne mich dabei im Geringsten des Geständnisses zu entschlagen, dass die beiden, als Ozon und Antozon bekannt gewordenen Allotropien des Sauerstoffs in ihrem eigentlichen Grund und Wesen noch unaufgeklärt sind, mag nun die fortschreitende Wissenschaft die Ursachen jener Veränderungen lediglich auf molekulare Gruppierungen oder anderweitige Verhältnisse zurückführen. — Nach diesen im Interesse des Gegenstandes selbst vorausgeschickten Erörterungen über die chemische Natur des W.-Superoxyd's möchte es an der Zeit sein, uns einem spezielleren Gebiete, d. h. den Beziehungen unsres Körpers zu organischen Materien, zuzuwenden. Hierbei drängt sich gleich anfangs die Ueberzeugung auf, dass bei näherer Betrachtung kaum eine Einzelseite des chemischen Wissens mit ihrem schon so sehr angehäuften Material besser dazu geeignet ist, den ganzen Complex der unorganischen Stoffe inniger mit der unabsehbaren Reihe organischer Substanzen zu verknüpfen, als die neuere, gründlichere Erkenntniss des Sauerstoffs und seiner interessantesten Verbindungen. Nicht allein haben zahlreiche neuere Beobachtungen das sonderbare Factum ausser Zweifel gesetzt, dass Sauerstoff in chemisch erregtem und leicht übertragbarem Zustande sich auch in organischen Materien mit Kohlenstoff und Wasserstoff haltenden Atomgruppen bald inniger, bald nur sehr locker zu verbinden vermag und so eine wahrscheinlich nicht unbedeutende Anzahl „organischer Ozonide“ bildet, sondern es ist auch in Betreff jener bekannten eigenthümlichen Verbindungen von Camphenen und andern äther. Oelen mit thätigem O unlängst von Schönbein nachgewiesen worden, dass dieselben nicht nur wegen ihrer

vielfachen und deutlichsten Uebereinstimmung mit W.-Superoxyd als „organische Antozonide“ aufzufassen seien, sondern namentlich auch desshalb, weil das Antozon sich unter geeigneten Bedingungen von jenen Oelen direct auf Wasser übertragen lässt, insofern z. B. mit thätigem O beladenes Wachholder- oder Terpentinöl, mit angesäuertem Wasser behandelt, entsprechende Mengen von HO<sup>2</sup> bildet. Diese Thatsache allein würde es, wenigstens vom Standpunkte typischer Anschauungsweise aus, gestatten, jene losen O.-Verbindungen als „organisches HO<sup>2</sup>“ zu betrachten, in welchem der Complex HO durch einen Kohlenwasserstoff ersetzt ist. Die Erwähnung dieser sogen. „ozonisirten,“ richtiger „antozonisirten“ Oele führt von selbst darauf, auch auf die merkwürdige Identität der Erscheinungen hinzuweisen, welche auf unorganischem wie auf organischem Gebiete den so wichtigen Vorgang der „langsamen Oxydation“ begleiten. Schon vor einer Reihe von Jahren war von Schönbein, der sich während seiner langjährigen Forschungen stets mit besonderer Liebe dem Studium der langsamen Oxydation hingab, die Veränderung des Phosphor's an feuchter Luft als typischer Vorgang hingestellt und dabei die Ansicht ausgesprochen worden, dass bei jeder langsamen Oxydation oder „Verwesung,“ möge dieselbe nun unorganische oder organische Materien betreffen, dem eigentlichen Verbindungs- resp. Oxydationsakte jene eigenthümliche allotropic Veränderung des Sauerstoffs vorausgehe, die er selbst zuerst als „chemische Polarisation“ bezeichnet hatte. In Folge dessen entstehen da, wo die oxydirbare Substanz mit dem atmosphärischen Sauerstoff in Contact tritt, die beiden veränderten Zustände dieses Elementes, Ozon und Antozon. Ersteres wirkt als das eigentlich oxydirende Agens, tritt jedoch zuweilen auch in freiem

Zustande auf, während dagegen das Antozon sich in der Mehrzahl der Fälle mit gleichzeitig vorhandenem HO zu HO<sup>2</sup> vereinigt, seltener aber mit organischer Materie eine dem W.-Superoxyd entsprechende lockere Verbindung eingeht, oder, nach Schönbein's charakteristischem Ausdruck, sich „vergesellschaftet.“ Immerhin aber ist das Auftreten von HO<sup>2</sup> als bezeichnendes Moment der langsamen Oxydation aufzufassen. Diese Ansichten Schönbein's haben im Laufe der Zeit mannigfache Bestätigung erfahren; nicht nur ergaben sich aus zahlreichen weitem Versuchen die Bildung von W.-Superoxyd sowohl bei der langsamen Oxydation des Zinks, Eisens u. a. Metalle (durch Berührung mit Wasser und atmosph. Sauerstoff) als auch bei denjenigen vieler organ. Materien, wie Gerbsäure, Pyrogallussäure, Hämatoxylin, Indigweiss u. s. w., sondern es zeigte sich namentlich die ebenso sonderbare, als theoretisch-wichtige Thatsache, dass in einer Reihe von Fällen, wie z. B. bei der Oxydation des Aethers, des Bittermandelöls und mancher Aldchydre (namentlich unter Mitwirkung der Wärme) das durch Polarisation entstandene Ozon in den ersten Stadien des Oxydationsvorgangs sich als solches und in lockerer, leicht übertragbarer Weise mit dem betreffenden Körper verbindet, so dass dieser nun die bekannten, dem thätigen Sauerstoff zukommenden Reactionen zeigt und dieselben erst nach einiger Zeit, bald schneller, bald langsamer einbüsst, in demselben Masse, als das Ozon sich nun enger mit der organischen Substanz vereinigt und dieselbe in jene Stoffe überführt, die wir in den chemischen Werken als eigentliche Oxydationsprodukte aufgezählt finden. Es darf demnach nun wohl als gewiss angenommen werden, dass die bei der freiwilligen Oxydation der Aldchydre auftretenden Säuren nur die Endresultate einer in meh-



rerer successiven Abschnitten sich vollziehenden Action des Sauerstoffs sind und dass die ausserordentliche Oxydirbarkeit der genannten Verbindungen, gleichwie bei den Camphenen, mit ihrer Fähigkeit, den Sauerstoff energisch zu ozonisiren im engsten Zusammenhange steht. Beides geht wenigstens in Bezug auf die Bildung der Baldriansäure aus Valerylaldchyd ( $C^{10} H^{10} O^2$ ) und der Benzoësäure aus ihrem Aldchyd, dem Bittermandelöl ( $C^{14} H^6 O^2$ ) sowohl aus früheren, als aus neuesten Versuchen Schönbein's unzweifelhaft hervor und es ist wohl anzunehmen, dass diese Verhältnisse auf dem weiten Gebiete chemischer Thätigkeit in vielen andern Fällen ebenfalls obwalten.

An die hier mitgetheilten Beobachtungen über die langsame Oxydation schliesst sich endlich noch ein Factum an, das ich um so weniger zu übergehen wage, als es zu einer einheitlichen Auffassung unsres Gegenstandes, wie ich glaube, nicht am wenigsten beiträgt. Während nämlich bei der Oxydation, welche manche Kohlenwasserstoffe, vor Allen die sogen. Camphene, sowie auch die meisten sauerstoffhaltigen ätherischen und die verharzenden fetten Oele in Berührung mit atm. Sauerstoff erleiden, die eine der gebildeten O.-Modificationen, die oben als Antozon bezeichnet wurde, mit der betreffenden Materie selbst, auch bei gänzlicher Abwesenheit von HO, jene antozonidische, dem  $HO^2$  so sehr analoge Verbindung eingeht, musste es sich weiter fragen, wie sich das Antozon da verhalte, wo die oxydirbare Substanz sich nicht, wie die Camphene, unmittelbar mit demselben zu vereinigen vermag. In diese Categorie sind die Aetherarten, die Alkohole, sowie die schon erwähnten Aldehyde, Aceton und andere Derivate zu zählen, und es haben Schönbein's neuere Untersuchungen über die langsame Oxydation dieser Körper unter Lichteinwirkung die merkwürdige

Thatsache ergeben, dass in diesen Fällen, selbst bei vollständigem Abschlusse von Wasser, sich dennoch Wasserstoffsuperoxyd unter den Producten der Oxydation vorfindet. Zugleich aber zeigte es sich, dass allerdings Gegenwart von HO die Oxydation der letztgenannten Materien wesentlich erleichtert und auch eine reichlichere Bildung von HO<sup>2</sup> bedingt; weit mehr wird jedoch der chemische Vorgang noch durch die Anwesenheit von Camphenen (namentlich Ol. Juniperi, Ol. Terebinth.) beschleunigt, während andererseits bei den aether. Oelen eine Beimengung von HO wesentlich begünstigend auf deren langsame Oxydation einwirkt, die unter solchen Umständen nun ebenfalls mit reichlicher Bildung von HO<sup>2</sup> einhergeht. Diese Beobachtung über das Verhalten wasserfreien Aethers und Alkohols ist, wenigstens in meinen Augen, nicht ohne theoretischen Werth, denn sie liefert einen weitem positiven Beitrag zu den schon vorliegenden experimentellen Beweisen für die Polarisirung oder Spaltung des neutralen O in zwei verschiedene thätige Zustände, welche nach Schönbein's Ansicht die unter dem Einfluss des Lichtes stattfindende Oxydation vieler, wenn nicht aller Materien begleitet. Die Bildung der einen O.-Modification, des Ozon's geht nicht allein deutlich genug aus der in der ersten Periode der Oxydation leicht nachzuweisenden Gegenwart ozonhaltiger Verbindungen hervor (so besonders bei den Aldehyden), sondern ebenso sehr aus dem Auftreten freien ozonisirten Sauerstoffs. Es wurde diess bekanntlich zuerst bei der Oxydation des Phosphors ermittelt; im Laufe weiterer Versuche ergab sich dasselbe Auftreten freien Ozon's bei der Oxydation der aetherischen Oele, der Aldehyde und einiger anderer organischer Materien; endlich konnte durch Schönbein selbst aus der grossen Zahl einschlagender Facta der

allgemeine Schluss gezogen werden, dass bei der langsamen Oxydation die Bildung freien Ozon's an die leichte Verdampfbarkeit der fraglichen Materien geknüpft sei, so dass z. B. bei Einwirkung von Wasser und atm. Sauerstoff auf Zink u. a. Metalle, auf Gerbsäure, Indigweiss u. a. Chromogene zwar W.-Superoxyd, dagegen kein freies Ozon auftreten muss. Diess ist in der That der Fall und kann wohl auf die bei der Nichtflüchtigkeit eines Körpers erschwerte, bei leichter Verdampfbarkeit dagegen sehr erleichterte feine Zertheilung der kleinsten Theilchen zurückgeführt werden; um die einzelnen Moleküle verdampfenden Phosphors, verdampfender Camphene oder Aldehyde kann sich eine ungleich grössere Menge von Sauerstoffmolekülen anlagern, von denen eine bald kleinere, bald grössere Anzahl nach geschehener Ozonisirung der engern Vereinigung mit der oxydirbaren Substanz entgeht und als freier thätiger O auftritt, während andererseits bei Berührung von Sauerstoff mit in Wasser suspendirtem Zink in einem gegebenen Momente nur kleine Mengen O polarisirt und sofort vom Metalle und dem vorhandenen Wasser unter Bildung von ZnO und HO<sup>2</sup> absorbirt werden.

Dass aber bei dem wichtigen chemischen Vorgange, den wir hier besprechen, ein Theil des gewöhl. O in einen vom Ozon abweichenden Zustand übergeht, möge man nun denselben ohne Benennung belassen oder mit „Antozon,“ vielleicht auch mit einem andern passenderen Namen bezeichnen, wird in erster Linie schon durch jene bei den aether. Oelen und Harzen entstehenden eigenthümlich-lockeren O.-Verbindungen nahegelegt, welche, in ganz gleicher Weise wie HO<sup>2</sup>, nur dann Ozonwirkungen zu äussern vermögen, wenn Platin, Eisenoxydul, oder mehrere andere noch zu besprechende organ. Substanzen

zugegen sind. Noch entschiedenere Gründe für die geäußerte Annahme liegen in der schon oben erwähnten Thatsache, dass nicht nur bei der Oxydation mit Wasser gemischter unorganischer und organischer Substanzen unter Mitwirkung des Lichtes constant  $\text{HO}^2$  auftritt, sondern dieses Superoxyd auch dann sich bildet, wenn durchaus wasserfreier Aether oder Alkohol dem atm. Sauerstoff ausgesetzt werden. Nun scheint aber aus mehreren Untersuchungen Schönbein's, sowie aus eigenen Versuchen mit einiger Gewissheit hervorzugehen, dass z. B. bei der (durch eine erhitzte Platinspirale eingeleiteten) Oxydation des Aethers die als Endprodukt auftretende Ameisen- und Essigsäure aus der Umsetzung der zuerst sich bildenden ozonführenden Materien hervorgeht; wollte man daher bei der „Verwesung“ nur eine Art veränderten, thätigen O, nämlich das Ozon, als mitbetheiligt ansehen, so bleibt die gleichzeitige Bildung von  $\text{HO}^2$ , welche ohnehin auf eine eigenthümliche Spaltung des Aethermoleküls hinweist, eine durchaus unerwartete Thatsache und um so sonderbarer, als das im Aether oder Alkohol neben den entsprechenden Säuren entstandene W.-Superoxyd noch sehr lange unverändert in der organischen Flüssigkeit aufgelöst bleibt, wenn man in einem gewissen Momente durch Abschluss aller Lichtstrahlen die langsame Oxydation aufhebt oder annähernd gleich Null setzt. Dazu kommt noch der Umstand, dass, wenigstens meinen Erfahrungen zufolge, es nicht gelingt, durch Behandlung wasserfreien Alkohols oder Aethers mit ozonisirtem Sauerstoff (auf chemischem Wege dargestellt) auch nur kleinste Mengen von  $\text{HO}^2$  zu erzeugen, ein Versuch, der zur Verhütung der Polarisation des gewönl. O, der sich dem Ozon stets noch in bedeutendem Verhältniss beigemischt findet, ebenfalls bei gänzlichem Lichtabschluss vorzu-

nehmen ist. Erinnern wir uns schliesslich an die Unmöglichkeit, durch gegenseitige Einwirkung von Wasser und Ozon (sei dieses aus gewöhnl. O durch Anwendung der Electricität oder des Phosphors dargestellt) überhaupt W.-Superoxyd zu erzeugen, so darf wohl mit einigem Rechte daran festgehalten werden, dass in dem noch unvollkommen aufgehellten Vorgange der „langsamen Oxydation“ der neutrale Sauerstoff, theilweise unter dem Einfluss des Lichtes und einer gewissen Wärmemenge in zwei deutlich zu unterscheidende Modificationen mit erhöhter chemischer Thätigkeit übergeführt wird. Hierbei zeigt der sog. positiv-active Sauerstoff, das „Antozon,“ ein so ausgesprochenes Bestreben, sich mit HO zu dem typischen Antozonide  $HO^2$  zu verbinden, dass zu diesem Zwecke in einzelnen Fällen aus C—, H— und O— enthaltenden Atomcomplexen die beiden letztern Elemente in Form von HO austreten, wenn der oxydirbaren Materie (Aether, Alkohol etc.) nicht von Anfang an fertig gebildetes Wasser beigemischt war.

So kann denn zwar die Gegenwart des Wassers nicht mehr als absolut nothwendige Bedingung der langsamen Verbrennung gelten; sie wirkt jedoch in allen Fällen wesentlich beschleunigend und prädisponirend, und es ist wohl mehr als nur wahrscheinlich, dass die allbekannte wichtige Rolle des Wassers bei so vielen Oxydationen (insbesondere der eigentl. Verwesung organischer Stoffe) theilweise in seiner grossen Verwandtschaft zu jenem veränderten Sauerstoff, dem Schönbein'schen Antozon, begründet ist.

Zu den interessantesten Erscheinungen, welche bei diesem Anlass noch Erwähnung verdienen, gehört auch die Thatsache, dass sowohl Ozon als Antozon sich mit grosser Leichtigkeit zwischen zwei gleichzeitig vorhandene

O.-begierige Materien zu theilen vermögen. So sehen wir unter Anderem beim Zusammenschütteln geschmolzenen Phosphors mit atm. Luft und Indigolösung, sowohl den P sich zu  $PO^3$  und  $PO^5$  oxydiren, als auch das Indigblau in das farblose Isatin übergehen, und in einem dem beleuchteten Sauerstoffe ausgesetzten Gemenge von Camphenen und HO, tritt das Camphenantozonid mit  $HO^2$  zu gleicher Zeit und in gleich reichlichem Maasse auf. Diese Verhältnisse und wohl auch der auffallend begünstigende Einfluss der sog. Camphene, mehrerer Kohlenwasserstoffe und mancher Harze auf die Oxydation von Weingeist und Aether, gehören theilweise noch in das schwierige Gebiet der Contactwirkungen im engern Sinne, welche nach Liebig'scher Deutung in einer Uebertragung chemischer Thätigkeit, d. h. molekularer Bewegungsphänomene, von einem Körper auf benachbarte andere beruhen.

So viel zur Beleuchtung der Frage über die langsame Oxydation. Wenden wir uns nun weiter zu dem eigentlichen Gegenstande dieser Zeilen, d. h. zu den Beziehungen des Wasserstoffsperoxydes zu gewissen organischen Substanzen.

Es bildet diess den Hauptgegenstand der letzten Periode in den Forschungen Schönbein's. Dieselben sind vollständig in den Verhandlungen der Basler Naturforschenden Gesellschaft niedergelegt, theilweise aber auch in den Sitzungsberichten der Münchner Akademie, in den Göttinger Nachrichten der königl. Gesellschaft der Wissenschaften, in Erdmann's Journal f. prakt. Chemie und in der biologischen Zeitschrift. Eine genauere Citation der einzelnen Arbeiten und Versuchsreihen mag um so eher unterlassen bleiben, als ich nur die Hauptergebnisse zu besprechen haben werde und auch unter diesen

Manches schon hinlänglich bekannt ist. Mit einigen der wesentlichsten hier zu berührenden Punkte habe ich mich, auf Veranlassung Schönbein's, unabhängig d. h. ohne Kenntniss der von ihm erhaltenen Resultate, ebenfalls beschäftigt und ich kann, im Hinblick auf den allgemein eingestandenen Werth sogen. Controlluntersuchungen, kaum anstehen, die vollkommene Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit den betreffenden Mittheilungen des verstorbenen Forschers ausdrücklich zu erwähnen. Zugleich möge mir gestattet sein, vielleicht neu erworbene Freunde der Chemie des Sauerstoffs daran zu erinnern, dass die zum Theil ausserordentliche Empfindlichkeit der Ozon- und Antozonreaktionen öfters auch eine ausnahmsweise Sorgfalt der Experimentation erfordert, wenn nicht wiederholtes Misslingen gewisser Versuche das Urtheil irre leiten soll; es zeigt sich das Nichteintreten einzelner Réactionen zuweilen von äusserst geringfügigen Bedingungen abhängig, welche erst durch eigene anhaltendere Beschäftigung mit dem Gegenstande selbst, besonders durch vergleichende Beobachtung oft wiederholter Versuche klarer erkannt werden. Leider ist der meiner Mittheilung zugemessene Raum allzu eng, um auch nur einiger Maassen auf die hier angedeuteten Verhältnisse eingehen zu können.

Erst geraume Zeit nachdem schon die von Platin und einigen Oxyden auf  $\text{HO}^2$  ausgeübte katalysirende Wirkung bekannt war, wandte man sich mit grösserer Aufmerksamkeit dem Verhalten dieser Verbindung gegen organische Stoffe zu, an einzelne frühere, nicht weiter verfolgte Beobachtungen anknüpfend, nach welchen unter anderm selbst atmosphärischer Staub das  $\text{HO}^2$  unter Umständen zersetzen soll. Aus den ersten bezüglichlichen Untersuchungen ergab sich, dass insonderheit thierische

Substanzen mit der dem Platin (im Zustande feiner Vertheilung) zukommenden katalytischen Wirksamkeit ebenfalls begabt sind; dahin gehören gewisse thierische Gewebetheile und ausserdem in erster Linie das Blut. Genauere Versuche wiesen bald nach, dass in dieser thierischen Flüssigkeit die erwähnte Fähigkeit der  $\text{HO}^2$ -Katalyse einmal dem Blutfaserstoff, in weit höherem Grade aber den rothen Blutkörperchen zukommt, die in der Folge eine so entschiedene theoretische Bedeutung in den Forschungen über den thätigen Sauerstoff erhalten sollten. In Betreff nun der Beziehungen der zahlreichen übrigen organ. Substanzen zu  $\text{HO}^2$  geht aus den Untersuchungen Schönbein's, dem wir ohne Zweifel die grösste Zahl einschlagender Thatsachen verdanken, auf das Deutlichste hervor, dass das W.-Superoxyd, wie schon oben gesagt, unverändert neben einer grossen Anzahl organ. Stoffe bestehen kann, dass aber andererseits  $\text{HO}^2$  durch eine ansehnliche Reihe organ. Körper energisch zerlegt wird, welche Körper, obwohl noch höchst ungenau bekannt, dennoch in dem allen gemeinsamen Stickstoffgehalt und ihrer sehr nahen Verwandtschaft mit den sog. Proteinkörpern übereinzustimmen scheinen und so schon jetzt eine eigenthümlich characterisirte Klasse bilden. Inwiefern dieselbe mit der Classe der „Fermente“ zusammenfällt, mag sich aus späteren Betrachtungen von selbst herausstellen. Vorerst mögen die bei den Blutkörperchen, als den interessantesten Repräsentanten der soeben erwähnten Gruppe N.-haltiger Materien, erforschten Verhältnisse näher betrachtet werden, da alle weiter anzuführenden Thatsachen nur als Analogien oder Wiederholungen der beim Blute ermittelten Phänomene erscheinen und daher die Darstellung derselben durch Aufstellung eines sich gewissermaassen typisch verhaltenden Körpers



an Uebersichtlichkeit nur gewinnen kann. Die mannigfachen Gründe, welche für die Annahme sprechen, dass die rothen Blutkörperchen in dem lebenden Organismus in eigenthümlich lockerer Verbindung mit ozonisirtem Sauerstoff die verschiedenen Organe durchlaufen und so als eigentlichste Vermittler der Sauerstoffwirkungen im Blute anzusehen sind, stehen in den engsten Beziehungen zu den hier zu erörternden Fragen; sie sind jedoch in der oben erwähnten Abhandlung des Näheren auseinandergesetzt; ich unterlasse daher deren Wiederholung und fasse die über das Verhalten des Blutes zu  $\text{HO}^2$  von Schönbein gefundenen Hauptfacta in folgende Sätze zusammen:

1. Die Blutkörperchen besitzen sowohl in frischem, als in getrocknetem Zustande, in der Form des entfaserten Blutes, die Eigenschaft,  $\text{HO}^2$  mit der Lebhaftigkeit des Platin's und unter Entbindung *neutralen* Sauerstoffs zu zerlegen.

2. Unter dem Einflusse der Blutkörperchen wirken selbst sehr verdünnte Lösungen von W.-Superoxyd oder antozonhaltigen Oelen, die sich gegen Guajakharzlösung, Jodkalium und eine Reihe anderer oxydirbarer, d. h. ozonbegieriger Substanzen gänzlich indifferent verhalten, sofort als energische Ozonide. Guajak und KJ.-Kleister werden gebläut, Indigo entbläut, Pyrogallussäure gebräunt, Anilin, Hämatoxylin und Brasilin stark geröthet, weisses Ferrocyan Eisen energisch gebläut u. s. w. Auch in diesen Reactionen findet vollkommene Uebereinstimmung mit der Wirkungsweise pulverförmigen Platins statt.

3. Durch Cyanwasserstoff wird die katalytische Einwirkung der Blutkörperchen auf  $\text{HO}^2$  ausserordentlich geschwächt, unter Umständen scheinbar auf Null reduzirt. Auf das Platin übt dagegen HCy keinerlei derartige Wirkung aus.

Endlich ist, an diese Thatsachen anschliessend, zu erwähnen, dass den Blutkörperchen die Fähigkeit, Nitrate in Nitrite und auch diese Salze noch weiter zu reduzieren, in ganz besonderem Grade zukommt. Es ist bekannt, dass das Vermögen der Blutkörperchen, den in sogen. Antozoniden enthaltenen Sauerstoff in Form von Ozon auf dritte Körper überzutragen, schon vor Jahren von Schönbein zur Nachweisung des  $\text{HO}^2$  und des Antozongehalts aether. Oele verwerthet wurde; in der That bildet Guajakinctur in Verbindung mit entfaserter Blute eines der empfindlichsten Reagentien auf Wasserstoffsperoxyd und Antozon überhaupt, ist aber noch von Schönbein selbst in der letzten Zeit seines Lebens durch ein noch empfindlicheres Mittel ersetzt worden, das wir sogleich zu betrachten haben werden.

Charakteristisch für das Wasserstoffsperoxyd ist im fernern die unter Mitwirkung von Blutkörperchen verursachte Bleichung resp. Entbläuung des Cyanins. Dieser äusserst merkwürdige Farbstoff (ein aus Leucolin oder Lepidin und Jodamyl erhaltenes Derivat von der empirischen Formel  $\text{C}^{56} \text{H}^{33} \text{N}^2 \text{J}$ ) löst sich in Alcohol mit prachtvoll anilinblauer Farbe und zeigt neben ausserordentlicher Färbekraft die eigenthümlichsten und interessantesten Beziehungen zum ozonisirten und zum beleuchteten Sauerstoff. Diese Verhältnisse finden sich in den Mittheilungen Schönbeins aus den Jahren 1866 und 1865 näher besprochen und es soll daher nur erwähnt werden, dass dieses Cyanin in seinen Lösungen durch alle ozonführenden Verbindungen sehr energisch entbläut wird und dass dabei eine lockere Verbindung von Cyanin mit Ozon sich bildet, was schon daraus erhellt, dass die farblose Flüssigkeit durch ozongierige Materien, wie Gerbsäure, Anilin u. s. w. ihre ursprüngliche Farbe wieder

erhält. Diese durch Ozon und Ozonide bewirkte Bleichung des Cyanins tritt, wie erwähnt, nun auch dann ein, wenn  $\text{HO}^2$  in Verbindung mit Blutkörperchen (entfasertem Blute) einer Cyaninlösung beigemischt wird und darf insofern ohne Anstand als Erkennungsmittel für  $\text{HO}^2$  (namentlich in Verbindung mit den übrigen Reactionen) benutzt werden, um so mehr als sie, wie auch die Reaction mit Guajaktinctur und Blut oder Jodkaliumkleister und Eisenoxydulsalz, weit empfindlicher ist, als Chromsäure und Aether. Diese Fähigkeit, bei Gegenwart von Blutkörperchen Cyanin zu bleichen scheint, wie ich aus angestellten Versuchen schliesse, nur dem W.-Superoxyd, nicht aber den Verbindungen des Antozons mit Camphenen und andern aether. Oelen, eigen zu sein; ausserdem hat schon Schönbein darauf aufmerksam gemacht, dass sich bei dieser Reaction sorgfältig eingetrocknetes Blut, in gleicher Verdünnung wie frisches angewendet, von letzterem durch viel energischere Wirkung unterscheidet. Ich kann diese Beobachtung ebenfalls bestätigen und theile mit Schönbein die Ansicht, dass dieses Verhalten auf eine während des Trocknens mit den Blutkörperchen vorgegangene Veränderung hindeutet und daher gerade diese Cyanin-Reactionen für Physiologen eines der passendsten Mittel sein dürften, den namentlich in fieberhaften Krankheitsformen Platz greifenden Veränderungen im Blute nachzuspüren, die wohl ohne Zweifel theilweise sich auch auf die Blutkörperchen ausdehnen.

Von nicht geringer Bedeutung ist die Frage nach dem näheren Vorgange bei der Katalyse des  $\text{HO}^2$  durch Blutkörperchen. Nach Schönbein's Ansicht, welche mir die annehmbarsten Gründe in sich zu vereinigen scheint, liegt die Ursache dieser Erscheinung in der Fähigkeit der Blutkörperchen, sowohl den neutralen Sauerstoff, als

gebildete Ozon seinerseits in Berührung mit weiterem benachbartem  $\text{HO}^2$ ; es entsteht durch gegenseitige Ausgleichung oder Depolarisation von Ozon und Antozon neutraler Sauerstoff, und dieser Vorgang muss sich so lange wiederholen, bis in einer Lösung von  $\text{HO}^2$  alles Superoxyd in dieser Art in Wasser und Sauerstoff zerlegt ist. Von der Betrachtung der Thatsache ausgehend, dass nur dem ozonisirten Sauerstoff das zweifache Vermögen zukommt, die Guajaktinctur energisch zu bläuen und zugleich mit Wasserst.-Superoxyd sich in Wasser und gewöhl. O umzusetzen, führt diese Schönbein'sche Anschauungsweise die doppelte Fähigkeit der Blutkörperchen,  $\text{HO}^2$ haltige Guajaklösung zu bläuen und das W.-Superoxyd in HO und O zu zersetzen auf ein und dieselbe Ursache (die Umwandlung des Antozons in Ozon) zurück. Jeder Contact der Blutkörperchen mit  $\text{HO}^2$  bewirkt die Ozonisirung und Lostrennung des 2ten O.-Atom's; sind keine andern Materien zugegen, so tritt Depolarisation der beiden O.-Modificationen ein, d. h. es wird je ein Atom  $\text{HO}^2$  durch 4 Atom ozonisirten Sauerstoffs in Wasser und 2 Atome neutralen O übergeführt und die Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffs ist in diesem Vorgange als eine mittelbare zu betrachten; treten dagegen die rothen Blutzellen in Berührung mit einem Gemenge von  $\text{HO}^2$  und ozongierigen Substanzen wie Guajakharz, so verbinden sich diese letzteren unmittelbar mit dem gebildeten Ozon und wir beobachten wohl eine tiefe Bläuung der mit Guajaktinctur versetzten Flüssigkeit, dagegen keinerlei O.-Entbindung. Nun wird aber nach dem Gesetze der Depolarisation das W.-Superoxyd durch das blaue Guajakozonid in gleicher Weise wie durch  $\text{PbO}^2$  oder  $\text{Mn}^2 \text{O}^7$  in Wasser und O zerlegt und das Guajakblau dabei ebenfalls reduziert, resp. entbläut; es weist demnach die

Thatsache, dass wir beim Vermischen verdünnter  $\text{HO}^2$ -Lösungen mit hinreichender Menge Guajaklösung und entfaseren Blutes keinerlei Sauerstoff frei werden sehen, dagegen eine tiefe und erst nach geraumer Zeit abnehmende Bläuung der Flüssigkeit wahrnehmen, klar darauf hin, dass in diesem Fall unter dem prädisponirenden Einflusse des gleichzeitig gegenwärtigen sehr oxydirbaren Guajakharzes sämmtliches Antozon des  $\text{HO}^2$  in fast demselben Momente in Ozon umgewandelt und an das Harz abgetreten wird, während diese Umwandlung bei Abwesenheit des Guajaks oder anderer verwandten Materien langsamer und gleichsam von Atom zu Atom vor sich geht, wodurch allein ein Zusammentreffen von Ozon und  $\text{HO}^2$  ermöglicht wird. Es steht diese Ansicht im Einklange mit der Beobachtung, dass in einer Mischung concentrirter  $\text{HO}^2$ -Lösung mit kleinen Mengen der Guajaklösung beim Zufügen entfaseren Blutes anfangs eine sehr entschiedene Blaufärbung erfolgt, die jedoch in wenigen Augenblicken wieder verschwindet, weil hier das zuerst gebildete ozonführende Guajakblau durch überflüssiges W.-Superoxyd wieder zerlegt, d. h. depolarisirt und gebleicht wird. Ueberdiess erinnert diese Reaction an eine gänzlich analoge Erscheinung, welche dann eintritt, wenn eine Mischung von stark antozonhaltigem aether. Oele und Guajaklösung mit übermargans. Kali, Chlor u. a. ozonidischen Oxydationsmitteln behandelt wird (siehe schweiz. Wochenschrift f. Pharmacie, 1866, „Chemische Mittheilungen über Ozon u. Antozon“).

Diese soeben betrachtete Ansicht über die  $\text{HO}^2$ -Katalyse durch Blutzellen erstreckt sich nach Schönbein's Aeusserungen nicht allein auf sämmtliche noch zu erwähnenden organ. Substanzen, denen die katalysirende Wirkung zukommt, sondern war schon früher in Betreff

der Einwirkung des Platin's auf  $\text{HO}^2$  aufgestellt worden, wie denn überhaupt an diesem Metalle zuerst die Beziehungen des katalytischen Vermögens zu einem eigenthümlichen Verhalten gegen den Sauerstoff unzweifelhaft zu Tage traten. Es vermag nämlich das Platin (in Form von Platinmohr) nicht nur das Wasserstoffsperoxyd energisch zu katalysiren und die mit  $\text{HO}^2$  vermengte Guajak-tinctur zu bläuen, sondern auch den atmosph. Sauerstoff unmittelbar in die dem Ozon zukommende chemische Thätigkeit zu versetzen, was daraus zur Genüge erhellt, dass unter dem Einflusse des genannten Metalls sowohl die Guajakharzlösung als der angesäuerte Jodkaliumkleister gebläut wird, wenn die eine oder andre dieser Flüssigkeiten zugleich in Berührung mit Sauerstoff gelangt. Lässt nun schon dieses Factum einen gemeinsamen Grund der erwähnten verschiedenen Eigenschaften des Platins vermuthen, so wird diess immerhin durch die auffallenden Analogien mit einer Reihe organ. Substanzen noch merklich näher gelegt und dadurch weitere Anregung zur Untersuchung dieses merkwürdigen Metalls und seiner Beziehungen zum Sauerstoff gegeben. Dass durch die neuesten Arbeiten Graham's über das Verhalten des Platins und der verwandten Metalle zum Wasserstoff die Oxydation dieses Gases, sowie die langsame Verbrennung des Alkohols und Aethers, die durch Sauerstoff unter Mitwirkung schwammförmigen Platins so leicht vor sich geht, auf die ausserordentliche Absorptionsfähigkeit des Metalles für Wasserstoff und gewisse moleculare Veränderungen in dem aufgenommenen H zurückgeführt wird, kann uns hier keineswegs etwa irre machen; denn mögen auch jene Oxydationsvorgänge, deren erste Kenntniss wir bekanntlich dem trefflichen Döbereiner verdanken, künftighin ohne Beziehung der Schönbein'schen Erfah-

rungen über das Platin erklärt werden, so wird diess mit der besagten Bläuung des Guajakharzes durch Platin und atm. Sauerstoff um so weniger geschehen können, denn einmal bleibt die Thatsache bestehen, dass das gebildete Guajakblau nicht wie das Wasser ein einfaches, indifferentes Oxydationsprodukt, sondern ein wirklich ozonführender Körper ist und sodann ergibt sich aus den Graham'schen Untersuchungen selbst, dass der Sauerstoff von den Metallen der Platingruppe in relativ nur sehr minimen Verhältnissen aufgenommen und verdichtet wird. Dagegen erscheinen diese Forschungen zumal von dem Standpunkte der Ansichten Schönbein's aus deshalb in hohem Grade beachtenswerth, weil sie, der Lehre von der Sauerstoffpolarisation analog, auch bei dem Wasserstoff auf eine Art eigenthümlicher polarer Vertheilung der Moleküle, durch das Platin bewirkt, hinzuweisen scheinen und so wenigstens die Möglichkeit dessen andeuten, was lange schon geahnt, durch das Experiment aber noch niemals festgestellt wurde, dass nämlich neben dem Sauerstoff auch andre sehr wichtige Grundstoffe, wie Wasserstoff und Stickstoff, durchaus ähnliche Verhältnisse der Allotropie zeigen möchten, und dass die Fähigkeit, derartige allotrope Veränderungen einzuleiten, unter den unorganischen Materien besonders dem Platin zukommt.

Fragen wir nun weiter nach jenen organischen Körpern, als deren Typus sowohl Blutkörperchen als Platin bezeichnet wurden, so treffen wir in erster Linie eine Anzahl von Substanzen, welche zwar zum grossen Theile nur höchst oberflächlich bekannt, sehr wahrscheinlich aber als nicht organisirte stickstoffhaltige Bestandtheile des Zellinhalts pflanzlicher Organismen zu betrachten sind.

Schönbein's sehr zahlreiche Untersuchungen über die Einwirkung des Sauerstoffs auf pflanzliche Stoffe hatten

schon vor Jahren die interessante Thatsache ergeben, dass in manchen Pflanzen einzelne Theile derselben in sehr ausgesprochener Weise die Fähigkeit zeigen, mit Guajaklösung und atm. Sauerstoff zusammengebracht, eine energische Bläuung des Harzes zu veranlassen. Weitere Versuche bewiesen ausserdem, dass in allen den Fällen, in welchen diese Erscheinung eintritt, die betreffenden Pflanzentheile, mit Wasser unter Zutritt atm. Sauerstoffs zerstoßen, eine Flüssigkeit liefern, welche thätigen Sauerstoff führt und diesen bald geringern, bald grössern Gehalt an Ozon insbesondere durch die doppelte Fähigkeit beurkundet, die Guajakharztinctur und den (mit  $\text{So}^3$ ) angesäuerten RJ-Kleister deutlichst zu bläuen, allein auch im Uebrigen die weiteren charakteristischen Reactionen ozonhaltiger Verbindungen zeigt. Dieses Verhalten geht zu jeder Zeit Hand in Hand mit dem Vermögen, das Wasserstoffsperoxyd in HO und O zu zerlegen und die Guajakinctur in Gegenwart von  $\text{HO}^2$  zu bläuen; diese beiden letzteren Eigenschaften zeigen sich dann, wenn die betreffenden Pflanzentheile unter Wasser bei möglichstem Abschlusse der atm. Luft zerkleinert oder ausgezogen und die erhaltenen Flüssigkeiten geprüft werden; allein auch durch einfaches Einlegen der mit Wasser durchtränkten Pflanzentheile in Lösungen von  $\text{HO}^2$  tritt in den meisten Fällen eine sehr merkliche Katalyse und daher Gasentwicklung ein. Wir treffen solche eigenthümlich wirkende Materien nach den Beobachtungen Schönbein's in Stengel, Blättern und Wurzeln mancher phanerogamischer Gewächse, unter denen sich namentlich *Taraxacum off.* und viele andere Arten derselben Familie auszeichnen, sodann in allen bis jetzt untersuchten keimfähigen Pflanzensamen und endlich in dem Zellinhalte der niedern Cryptogamen, d. h. in vielen Algen und der



grösseren Zahl der Pilze von den Hymenomyceten bis zu den mikroskopischen Schimmelpilzen herab. Namentlich besitzen die filtrirten Auszüge der phanerogam. Pflanzensaamen alle in höherem oder geringerem Maasse das Vermögen, in verdünnten Lösungen des  $\text{HO}^2$  das Superoxyd in kurzer Zeit gänzlich zu zersetzen und andererseits  $\text{HO}^2$ haltige Guajaklösung zu bläuen; allein auch das mit Conferven und Pilzen der verschiedensten Art nur kürzeste Zeit in Berührung gestandene Wasser vermag das Superoxyd noch energisch zu katalysiren, wenn auch nicht immer die  $\text{HO}^2$ haltige G.tinctur zu verändern. Von besonderer Bedeutung ist aber die Thatsache, dass sämtlichen erwähnten pflanzlichen Auszügen die Fähigkeit zukommt, Nitrate sehr rasch in Nitrite umzuwandeln und selbst die so gebildeten Nitrite noch weiter zu reduzieren, eine Eigenschaft, die nicht nur einzelnen Metallen, wie Zn, Cd etc., sondern auch der ganzen organ. Gruppe der sogen. Kohlenhydrate eigen ist, letzteren jedoch in weit geringerem Grade, als den in Rede stehenden Pflanzenstoffen. Alle diese, mit der Wirkungsweise des Platins und besonders der Blutkörperchen so sehr übereinstimmenden Verhältnisse lassen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, dass in dem Zellinhalte besagter Pflanzen und Pflanzentheile verschiedene Materien vorhanden sind, die in gewissen Beziehungen von einander abweichen, in manchen andern dagegen durchaus übereinkommen und sämtlich mit dem Vermögen begabt sind, den gewöhnlichen freien Sauerstoff, sowie auch den im  $\text{HO}^2$  enthaltenen O zu erhöhter chemischer Thätigkeit anzuregen; nach dieser Ansicht liegt daher auch in dieser Fähigkeit dem Sauerstoff gegenüber die gemeinsame Ursache sowohl für die Eigenschaft jener Substanzen, mit Wasser und Luft Ozonhaltige Flüssig-

keiten zu erzeugen, als auch für die Zerlegung des  $\text{HO}^2$ , die Bläuung der  $\text{HO}^2$ haltigen Guajaklösung und die Reduction der salpeters. Salze. Diese Auffassungsweise gewinnt sofort an Klarheit, wenn wir zwei weitere Thatsachen hinzuziehen, die durch die letzten Arbeiten Schönbein's zur Gewissheit geworden sind. Es ergibt sich nämlich aus diesen Untersuchungen, dass einmal durch Erhitzen auf eine zwischen  $90^\circ$  und  $100^\circ$  liegende Temperatur und sodann durch die Gegenwart schon sehr kleiner Mengen von Blausäure bei allen jenen pflanzlichen Materien das Vermögen, den atm. Sauerstoff zu ozonisiren, das W.superoxyd zu zerlegen und die Nitrate in Nitrite zu reduciren, in ausserordentlicher Weise gehemmt, in vielen Fällen beinahe gänzlich aufgehoben wird, in durchaus gleicher Weise, wie es in Betreff der Blutkörperchen schon oben erwähnt wurde. So verlieren z. B. frische Blätter und Wurzeln von *Taraxacum* durch Eintauchen in Wasser von  $100^\circ$  oder durch kurzes Verweilen in einer Blausäurehaltigen Atmosphäre die Fähigkeit, mit Wasser unter Sauerstoffzutritt verstossen, eine Guajak bläuende oder den angesäuerten KJ-Kleister verändernde Flüssigkeit zu liefern; Lösungen von  $\text{HO}^2$ , die nur kleine Mengen von  $\text{HCy}$  enthalten, werden durch zerkleinerte Pflanzensamen nur unmerklich zersetzt; Conferven und verschiedene Pilzgebilde, nur wenige Augenblicke der Siedetemperatur des Wassers ausgesetzt, vermögen Wasserstoffsperoxyd kaum mehr zu katalysiren und verhalten sich auch Nitratlösungen gegenüber nicht mehr reducirend, und durch die gleichen Substanzen werden auch  $\text{HO}^2$ -Lösungen und Nitratlösungen, denen etwas Blausäure zugesetzt wurde, nicht verändert, wenn durch Schliessen der Gefässe die Verdunstung der flüchtigen Säure verhindert wird. In Betreff

der keimfähigen Saamen ist insbesondere noch die Beobachtung hervorzuheben, dass deren Keimung schon durch winzige Quantitäten von HCl sehr bedeutend verlangsamt, oft scheinbar gänzlich aufgehoben wird; in allen Fällen jedoch, wo durch Einwirkung der Blausäure die verschiedenen eigenthümlichen Beziehungen der erwähnten Pflanzenmaterien zum neutralen Sauerstoff, zum Wasserst.-Superoxyd und zu den Nitraten aufgehoben werden, sehen wir sämmtliche ursprüngliche Phänomene wieder ungeschwächt eintreten, sobald durch Verdunstung die Blausäure gänzlich aus den Flüssigkeiten entfernt ist, wie denn unter Anderem der in alkalisch gährendem Harne reichlich vegetirende Harnpilz seine Fähigkeit,  $\text{HO}^2$  zu katalysiren und das im Harne enthaltene Ammoniaknitrat in Nitrit zu verwandeln, durch Blausäure ebenfalls einbüsst; lässt man dagegen die Blausäure durch Luftzutritt und mässig erhöhte Temperatur aus dem Harne verdunsten, so hat sich auch das katalytische Vermögen wieder eingestellt und es beginnt auch sofort die reducirende Wirkung auf das Harnnitrat. Diese That-sachen scheinen zu beweisen, dass die Blausäure keinerlei chemische Veränderung in den fermentartigen Pflanzenstoffen bedingt, sondern dass ihre Wirkung an den beständigen Contact mit jenen Materien gebunden ist und daher aufhören muss, wenn durch Verdunstung dieser Contact aufgehoben wird; dass auch in dieser Beziehung alle erwähnten Substanzen vegetabilischen Ursprungs von den Blutkörperchen nachgeahmt werden, bedarf kaum besonderer Besprechung.

Sehr wichtig erscheint dagegen die Frage nach der chemischen Natur aller dieser Pflanzenmaterien, die sich theils ihrer geringen Menge wegen, theils wegen ihrer leichten Veränderlichkeit und der steten Begleitung

einer Anzahl anderweitiger organischer Stoffe der nähern Untersuchung hartnäckig entziehen. Zwei Punkte sind für die Beurtheilung der Frage nicht ohne Gewicht, einmal der Umstand, dass sich jene Materien, welche  $\text{HO}^2$  katalysiren, auch in den sorgfältigst filtrirten Flüssigkeiten vorfinden und sodann die Erfahrung, dass in diesen Flüssigkeiten durch die gleiche Temperaturerhöhung, welche alle die besprochenen Wirkungen derselben aufhebt oder schwächt, stets auch Trübungen oder gerinnselartige Ausscheidungen erfolgen, welche durch ihre Löslichkeit in Essigsäure, ihre Gelbfärbung durch  $\text{NO}^5$  und anderweitige Eigenschaften sich deutlich genug als veränderte albuminöse Materien ausweisen. Allein auch aus allen übrigen in diesem Gebiete bis jetzt beobachteten Thatsachen geht mit immer grösserer Uebereinstimmung hervor, dass wir diese katalysirenden Substanzen als in Wasser lösliche, stickstoffhaltige Verbindungen aus der bekannten Gruppe der Proteinkörper zu betrachten haben, deren Fähigkeit, unter Umständen fermentartige Wirkungen zu äussern, längst bekannt und von den verschiedensten Seiten beobachtet ist. Immerhin ist eine gründlichere Erforschung dieser interessanten Körper kaum zu erwarten, so lange in der Kenntniss der bekanntesten Proteinsubstanzen, des Albumins, Caseins und Fibrins theilweise noch so merkliche Unsicherheit herrscht. Doch dürfen unter den katalysirenden Substanzen, welche wir im Auge halten, wenigstens zwei, das Emulsin oder die Synaptase und die Diastase als einigermassen bekannt hervorgehoben werden, denn es kann wohl keinem Zweifel unterworfen sein, dass in dem Auszuge des Gerstenmalzes und in der Emulsion der Mandelkerne die Diastase und das Emulsin es sind, welche diesen beiden Flüssigkeiten in so entschiedenem Maasse das

Vermögen verleihen,  $\text{HO}^2$  zu zerlegen, die  $\text{HO}^2$ haltige Guajaklösung zu bläuen und die Nitrate zu reduciren. Es geht diess namentlich daraus hervor, dass starkes Erhitzen dieser Flüssigkeiten denselben nicht nur die Fähigkeit benimmt, die soeben genannten Reactionen hervorzubringen, sondern auch die fermentartige Wirkung, d. h. die Spaltung des Amygdalins und die Ueberführung des Amylums in Zucker gänzlich aufhebt, wie denn auch bekanntlich die Keimkraft der Saamen ohne Ausnahme, also auch diejenige der Mandeln und der Gerste durch Behandlung mit siedendem Wasser vernichtet wird. Nun ist aber wohl das sicher, dass bei der Keimung der Saamen der Cerealien die als Ferment zu betrachtende Diastase eine wichtige, die Hauptvorgänge der Keimung bedingende Rolle spielt und es darf daher, da die Bildung der jungen Pflanzen aus allen phanerogamischen Früchten annähernd unter denselben Umständen vor sich geht und von denselben Bedingungen abhängig scheint, wohl angenommen werden, dass sich in allen Pflanzensaamen entweder Diastase oder der Diastase analoge Nhaltige Verbindungen finden, denen im Keimungsprocesse eine hervorragende Aufgabe zukommt und dass diese Körper zugleich es sind, denen die Katalyse des  $\text{HO}^2$  mit ihren sämtlichen weitem Beziehungen eigen ist. Im Lichte einer solchen Auffassung gewinnt überhaupt das so verbreitete Vorkommen fermentartiger, das W.-Superoxyd zerlegender Materien im Pflanzenreiche eine ganz besondere Bedeutung, wie diess schon Schönbein da und dort in seinen Mittheilungen andeutet. Es gilt diess insbesondere für die Erklärung gewisser pflanzenphysiologischer Vorgänge, zu denen die nun schon erwähnte Keimung der Saamen und wohl auch die Respiration der Pilze, als der niedrigsten Pflanzenformen, ge-

hört. Es beruht nämlich die Keimung anerkannter Maassen zunächst auf einer Reihe von chemischen Veränderungen, zumal von Oxydationsprocessen, die unter Mitwirkung von Feuchtigkeit und etwas erhöhter Wärme vor sich gehen und eine Kohlensäureausscheidung zur Folge haben; es verhält sich daher die junge keimende Pflanze in gleicher Weise wie der chlorophylllose, ebenfalls CO<sup>2</sup> ausdünstende Pilz und wie das athmende Thier, und die unter Umständen ausserordentlich rasch verlaufende Keimung, sowie die relativ reichliche CO<sup>2</sup>-Ausscheidung der keimenden Saamen und der Pilzgebilde sind zum Theil eben so räthselhaft wie die mächtigen Oxydationsprocesse im animalischen Blute, wenn in beiden Fällen nur neutraler, gewöhnlicher Sauerstoff als wirkend gedacht wird. Anders gestalten sich dagegen die Verhältnisse, wenn auf Grund bereits vorliegender und noch anzustellender Untersuchungen mit Gewissheit ausgesprochen werden darf, dass in den Pflanzenzellen, wie im Blute, eigenthümliche Materien vorhanden sind, welche, den Blutkörperchen analog, nicht nur durch Einleitung chemischer Umsetzungen oder Spaltungen als Fermente wirken, sondern namentlich den Sauerstoff, den Pflanzen unter gewissen Umständen aufnehmen, zu ozonisiren, d. h. chemisch zu erregen vermögen und so jene Oxydationsvorgänge vermitteln, auf denen die Keimung, die Athmung niederer Pflanzenorganismen und sicherlich noch eine Reihe anderer phytochemischer Processe zum grossen Theil beruht.

Ebenso schwierig wie die Ermittlung dieser Facta dürfte die Erledigung einer weitem Frage sein, die sich beim Studium der letzten Schönbein'schen Arbeiten uns aufdrängt. Ergibt sich aus den betreffenden Versuchen die Thatsache, dass bei der Behandlung mancher Pflanzen-

theile mit HO und atm. Sauerstoff dieser letztere unter dem Einfluss gewisser Substanzen als thätiger O in die Flüssigkeit übertritt und als solcher während einiger Zeit bestehen bleibt, so ist damit noch keineswegs entschieden, in welcher Form der Verbindung das gebildete Ozon in den besagten Pflanzenauszügen vorhanden ist. Die Versuche zeigen, dass den wässerigen Auszügen der meisten Pflanzensaamen die Eigenschaft zukommt, mit ozonisirtem O geschüttelt, merkliche Mengen Ozon's so aufzunehmen, dass derselbe noch geraume Zeit lang in beweglichem, übertragbarem Zustande in der Flüssigkeit verbleibt; allein sowohl so dargestellte ozonführende Auszüge, als auch diejenigen, welche durch Zerkleinerung der Pflanzen bei Gegenwart von HO und reichlichem Zutritt von O erhalten werden, verlieren ihren beweglichen thätigen O nach einiger Zeit von selbst, weit schneller aber durch Erhitzen auf  $80^{\circ}$ – $100^{\circ}$ . Diese spontane Zersetzung und das durch Wärme wesentlich beschleunigte Verschwinden des beweglich-thätigen O ist aber eine charakteristische Eigenschaft aller Lösungen der bis jetzt bekannt gewordenen „organischen Ozonide“ und es ist daher anzunehmen, dass die genannten pflanzlichen Auszüge sämmtlich Materien enthalten, welche mit ozonisirtem Sauerstoff äusserst lockere Verbindungen einzugehen vermögen, wie diess von Körpern wie das Guajakharz, das Cyanin, das Aethylen u. a. schon lange bekannt ist. Es bleibt nun aber zweifelhaft, ob diese mit Ozon lose verbundenen Materien zugleich auch diejenigen sind, denen die fermentartige Wirkung, d. h. die Fähigkeit, den O zu ozonisiren und HO<sup>2</sup> zu katalysiren, zukommt, oder aber anderweitige, vielleicht nicht stickstoffhaltige Substanzen, einfach dazu bestimmt, das gebildete Ozon in leicht übertragbarer Form in jenen

Flüssigkeiten festzuhalten. Nur äusserst wenige und kaum sehr gewichtige Anhaltspunkte sind mir in Bezug auf diese Frage bekannt und ich wage es nicht, die sonst so bedeutsame Analogie der Blutkörperchen, welche als organisirte Gebilde zugleich Ozonerreger und Ozonträger sind, hier herbeizuziehen; noch weniger aber kann uns die Beobachtung lehren, dass die besprochenen ozonführenden Auszüge zuweilen auch dann noch das  $\text{HO}^2$  zu katalysiren vermögen, wenn ihr Gehalt an ozonisirtem O entweder bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur verschwunden ist; denn es wäre ja nicht unmöglich, dass auch gewisse Oxydationsprodukte jener fermentartigen Stoffe ebenfalls noch in gleicher Weise zu wirken vermöchten.

Bei diesem Anlasse kann die auf den ersten Augenblick auffallende Thatsache nicht unerwähnt bleiben, dass unter den Pflanzensaamen, obwohl dieselben insgesamt fermentartig und katalytisch wirkende Stoffe führen, nur eine relativ kleine Anzahl sich findet, denen, wie z. B. den Saamen von *Scorzonera hispanica* und *Cynara Scolymus*, die Fähigkeit eigen ist, mit Wasser und atm. O zusammengestossen, Guajak bläuende Auszüge zu liefern, so dass es scheinen möchte, als gienge den in diesen Saamen enthaltenen, katalytisch wirkenden Materien die ozonisirende Wirksamkeit ab, in gleicher Weise, wie es ebenfalls unmöglich ist, durch Schütteln frischer Blutzellen mit Guajaklösung und Sauerstoff eine unmittelbare Bläuung der Flüssigkeit erhalten. Diese Verschiedenheit in der Natur der einzelnen Saamen ist jedoch mit grosser Wahrscheinlichkeit nur als eine scheinbare zu bezeichnen, denn es zeigt sich, dass die unter Luftzutritt bereiteten Auszüge zerkleinerter Saamen der beiden erwähnten Synanthereen schon durch winzige Mengen ozongieriger



Substanzen, wie Gerbs. und Pyrogallussäure das Guajak bläuende Vermögen einbüßen und dass ferner die nämlichen Saamen keine Guajak bläuenden Auszüge liefern, wenn sie vor der Behandlung mit Wasser und O mit einer entsprechenden Menge solcher Saamen gemengt werden, welche die Guajakreaction nicht hervorbringen. Es ist daher anzunehmen, dass diese letzteren Pflanzensaamen neben fermentartigen Materien auch solche enthalten, welche den ozonisirten O begieriger, als das Guajak, aufnehmen und so die Reaction zu verhindern vermögen. In welcher Weise das Nichteintreten der Guajakreaction bei dem Blute zu erklären ist, bleibt zur Stunde noch unermittelt.

An diese Betrachtungen über die Pflanzensaamen mögen sich einige Bemerkungen über das Emulsin und die Diastase anschliessen, welche zum Theil von vorwiegendem Interesse für analytische Chemie sind. Schönbein fand nämlich im letztverflossenen Jahre, dass sämtlichen Auszügen der Pflanzensaamen die Fähigkeit zukommt, das in  $\text{HO}^2$  enthaltene zweite O.-Atom in Form von Ozon auf ozonbegierige Körper überzuführen, mit andern Worten: die  $\text{HO}^2$ haltige Guajaktinctur zu bläuen. In sehr ausgezeichnetem Grade zeigt jedoch die Diastase dieses Vermögen, wenn dieselbe in der Form eines concentrirten wässerigen Malzauszuges angewendet wird, und es hat sich nach sorgfältiger Vergleichung dieser Malzauszug in Verbindung mit Guajaktinctur als das empfindlichste aller Reagentien auf  $\text{HO}^2$  herausgestellt. Nicht nur wird dadurch die charakteristische Reaction mit Chromsäure und Aether an Empfindlichkeit weit übertroffen, sondern es lassen sich sogar äusserst geringe Spuren von  $\text{HO}^2$ , welche durch die bis jetzt als ausserordentlich wirksam geltenden Mittel (Mischung von Eisen-

oxydsalz und Ferridcyankalium, KJ-Kleister in Verbindung mit Eisenvitriol oder basischem Bleisalz, Guajak-tinctur und Blut) nicht mehr zu erkennen waren, durch das neue Reagens noch deutlich nachweisen, wie denn z. B. Wasser mit einem Zehnmillionstel  $\text{HO}^2$ , durch Guajak-tinctur opalescirend gemacht, beim Zufügen frischen Malzauszuges noch augenfällig gebläut wird. Ein weiterer Beweis für die ganz aussergewöhnliche Empfindlichkeit dieses Reagens, welches der Blausäurereaction mit Guajak und Kupferoxydsalz an Feinheit beinahe gleichkommt, liegt in dem Umstande, dass es mit Hülfe desselben Schönbein noch in den letzten Monaten seines Lebens gelang, das W.-Superoxyd als einen constanten, wenn auch sehr variirenden Bestandtheil des Gewitter- und Regenwassers überhaupt nachzuweisen, eine Thatsache, deren grosse Wichtigkeit für seine Ansichten über die Einwirkung der Electricität auf den atmosph. Sauerstoff hier nicht eingehender erörtert werden kann. In ausgezeichnet scharfer Weise lässt sich mit Hülfe des Malzauszugs die bei der langsamen Oxydation gewisser Metalle stattfindende  $\text{HO}^2$ -Bildung nachweisen, insofern destill. Wasser, welches nur einmal durch einen Trichter mit einigen amalgamirten Zinkspähnen gelaufen ist, schon so viel Superoxyd enthält, um Guajak-tinctur bei Gegenwart von Diastase sehr augenscheinlich zu bläuen. Dass endlich auch die kleinsten Mengen dampfförmigen  $\text{HO}^2$  auf diese Weise zu erkennen sind, erhellt aus dem Umstande, dass mit Malzauszug befeuchtete Guajakstreifen in der Mündung von Gefässen befestigt, auf deren Grund tausendfach verdünntes  $\text{HO}^2$  bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze verdampft, deutlich gebläut werden, was mit schon erwähnten Erfahrungen wieder-

holt für die merkwürdige Beständigkeit stark verdünnten W.-Superoxyds spricht.

Die Diastase vermag jedoch nicht nur das in  $\text{HO}^2$  enthaltene 2te O.-Atom auf Guajak überzutragen, sondern auch das bei der langsamen Oxydation mit den aether. Oelen sich verbindende Antozon, und es werden daher solche mit beweglichem Sauerstoffe beladene Oele nicht nur unter Mitwirkung des Platins oder der Blutzellen, sondern auch des Malzauszuges die Guajaklösung energisch zu bläuen vermögen. Hierbei ist noch folgender Umstand von speziellem Interesse. Es hatte nämlich Schönbein schon vor einiger Zeit ermittelt, dass in den mit beweglichem O geschwängerten Oelen ein Theil desselben sich unter Bildung von  $\text{HO}^2$  auf angesäuertes Wasser überführen lässt, während der andere Theil, d. h. ziemlich genau die Hälfte unter allen Umständen mit dem Oele locker verbunden bleibt, dagegen sich ebenfalls durch entfaseretes Blut auf Guajakharz übertragen lässt; zugleich hatte sich gezeigt, dass der Sauerstoff, welchen auch die fetten, dem Lichte und der Luft ausgesetzten Oele in Form von Antozon aufnehmen, in der angegebenen Art auf HO nicht übertragbar ist. Es findet sich nun in Betreff der Malzreaction, dass während die Blutzellen sämtliches von aetherischen und fetten Oelen aufgenommene Antozon auf Guajak u. a. oxydirbare Materien überzuführen vermögen, der Malzauszug nur denjenigen Antheil des beweglichen Sauerstoffes zur Bildung des blauen Gujakozonides zu bestimmen vermag, welcher unter Bildung von W.-Superoxyd auf saures HO übertritt, so dass O.-haltige Camphene, so lange mit angesäuertem HO behandelt, bis Guajak und Malzauszug keine Bläuung mehr bewirken, nun mit Guajak und Blut noch entschieden gebläut werden, während fette Oele, wenn

sie auch thätigen O führen, zwar mit Blutkörperchen, nie aber mit Malzauszug die Bläuung der G.-Tinctur verursachen.

In letzter Zeit habe ich die den Malzauszug betreffenden Verhältnisse etwas weiter verfolgt und dabei einige Thatsachen ermittelt, die nicht ohne alles Interesse sein dürften. Vorerst zeigt sich, dass die Diastaselösung in Verbindung mit  $\text{HO}^2$  nicht nur die Guajaktinctur, sondern auch den Jodkaliumkleister zu bläuen vermag. Diese letztere Reaction tritt zwar eigenthümlicher Weise nicht sofort, nach einigen Minuten aber sehr stark und entschieden ein und ist als ebenso empfindlich zu bezeichnen, wie KJ.Kleister mit Eisenoxydulsalz. Kaum wahrnehmbar ist dagegen eine Blaufärbung des jodirten Kleisters durch Malszauszug und O.-haltige Oele (namentlich die Camphene), was ohne Zweifel theilweise aus der chemischen Einwirkung dieser organ. Körper auf freies Jod und Jodamylum zu erklären ist.

Im Uebrigen treten einige bemerkenswerthe Unterschiede zu Tage zwischen der Wirkungsweise des Malzauszuges und derjenigen der Blutkörperchen und des Platins oder des durchaus gleich wirkenden Eisenoxyduls. Während nämlich diese letztgenannten unorganischen Substanzen sowohl den  $\text{HO}^2$ haltigen KJ.Kleister als die  $\text{HO}^2$ haltige Guajaktinctur energisch zu bläuen vermögen und auch das Antozon O.haltiger Oele auf Guajakharz, weit schwächer dagegen auf Jodkalium überführen, zeigt der Malzauszug nur die drei ersteren Reactionen in deutlicher Weise und die Blutkörperchen endlich bläuen in Verbindung mit antozonhaltigen Oelen oder  $\text{HO}^2$  nur die Guajaklösang, nicht aber den KJ.Kleister. Ob das Ausbleiben dieser Reaction auf einer stark jodbindenden Eigenschaft gewisser Bestandtheile des entfaseren Blutes

oder auf anderweitigen Ursachen beruht, vermag ich gegenwärtig nicht zu entscheiden und will daher nur noch die Beobachtung hinzufügen, dass auch in Bezug auf die Bleichung des schon erwähnten Farbstoffes Cyanin eine Verschiedenheit im Verhalten des Malzauszuges, des Blutes und des Platin's wahrzunehmen ist, insofern die Cyanlösung in Berührung mit Platinmohr oder Eisenoxydulsalz sowohl durch  $\text{HO}^2$  als durch antozonführende Oele energisch entbläut wird, während entfaseres Blut nur in Verbindung mit  $\text{HO}^2$  den Farbstoff in Cyaninozonid überführt, Malzauszug dagegen weder mit der einen noch mit der andern Materie eine Bleichung des Cyanins bewirkt.

Es musste sich nun des weitern fragen, ob die durch Malzauszug bewirkte charakteristische Bläuung der  $\text{HO}^2$ -haltigen G.tinctur, wenn dieselbe wirklich mit dem katalytischen Vermögen desselben in engster Beziehung steht, nicht durch dieselben Einflüsse, welche diese letztere Eigenschaft hemmen, ebenfalls aufgehoben werde. Eine Reihe von Versuchen ergab die Richtigkeit dieser Annahme, die schon von Schönbein in Bezug auf die Pflanzensaamen allgemein ausgesprochen worden war. Nicht nur wird das in Rede stehende Verhalten des Malzauszuges durch einige Minuten langes Erhitzen auf  $90^{\circ}$ — $100^{\circ}$ , sondern namentlich auch durch sehr wenig Blausäure aufgehoben. In der That vermag ein Auszug aus frisch gekeimtem Malze, der nur kleine Mengen HCy enthält,  $\text{HO}^2$ haltiges Wasser mit etwas Guajaktinctur versetzt, nicht mehr zu bläuen, ebensowenig aber eine mit Guajak vermischte Lösung eines antozonhaltigen Oeles, zu welchem Versuche sich namentlich Spir. Juniperi, Lavendulae, Camphoræ etc. eignen, nachdem dieselben unter starker Sonnenbeleuchtung nur einige Male durch ein Filter gegangen sind. Ist die Blausäure durch Verdunstung oder mässige

Erwärmung aus den Flüssigkeiten entfernt, so tritt die Reaction nun ungeschwächt ein. Auch hier unterscheidet sich der Malzauszug wieder dadurch wesentlich von den Blutkörperchen, dass diese letztern, wenigstens nach meinen Erfahrungen, durch die Gegenwart der Blausäure nicht an der Bläuung der HO<sup>2</sup>haltigen Guajaktinctur verhindert werden, ohne dass ich jedoch hierfür den wirklichen Grund anzugeben wüsste. Möglicherweise steht diese Erscheinung in näherem oder entfernterem Zusammenhange mit dem von Schönbein ermittelten Factum, dass zwar blausäurehaltiges W.-Superoxyd durch entfaseretes Blut nicht in O und HO zerlegt wird, dagegen beim Vermischen beider Flüssigkeiten eine sehr intensive Farbenveränderung in Braun eintritt.

Verschiedene Rücksichten lassen vermuthen, dass nicht alle fermentartige Materien, die wir betrachten, durch ein und dasselbe Agens ihrer katalytischen Wirksamkeit und der damit verbundenen Eigenschaften beraubt werden, wie denn diess auch bereits von Schönbein hinsichtlich der Einwirkung des Schwefelwasserstoff nachgewiesen wurde. Die allgemein bekannte Thatsache, dass das in den bitteren Mandeln enthaltene Amygdalin unter dem Einfluss der Synaptase (Emulsin) in Bittermandelöl, Zucker und Blausäure zerfällt, veranlassten mich die Einwirkung von H<sub>2</sub>S auf die katalytischen Fähigkeiten des Emulsins und auch des Myrosin's zu untersuchen. Als Lösungen dieser beiden Substanzen wurde die Emulsion aus süssen Mandeln und der Auszug aus weissen Senfkörnern verwendet, in welchen beiden Flüssigkeiten jedenfalls das Emulsin und Myrosin anderweitige ebenfalls fermentartig wirkende Stoffe an Quantität weit überwiegen. Beide Auszüge vermögen HO<sup>2</sup> rasch zu zersetzen, die HO<sup>2</sup>haltige G.-Tinctur deutlich, wenn auch weit schwächer als die

Diastase, zu bläuen und Nitrate in Nitrit überzuführen. Ich finde, dass Erhitzen auf den Kochpunkt des Wassers zwar das Ausbleiben aller drei Reactionen zur Folge hat, dass jedoch die Gegenwart auch grösserer Mengen von Blausäure das dreifache Vermögen beider Fermente keineswegs beeinträchtigt, wie diess wenigstens in Betreff des Emulsins desshalb zu erwarten stand, weil bei seiner fermentartigen Wirkung auf das Glycosid der bitteren Mandeln in jedem Augenblicke Blausäure in Freiheit gesetzt wird und mit Emulsin in Contact gelangt. Im fernern ergab sich, dass durch Blausäure die Einwirkung des Myrosins auf myronsaures Kali (im schwarzen Senf) und Rhodansinapin (im weissen Senf) ebenfalls nicht gehemmt wird, so dass das aether. Senföl sowie jener andere scharfe Stoff ebenso rasch und auch wohl in demselben Verhältniss auftritt, wie bei Ausschluss von HCy. Analoge Beobachtungen dürften wohl noch in einer Reihe anderer Fälle gleichfalls gemacht werden.

Nachdem wir bis dahin eine Anzahl organischer Substanzen besprochen, die als nicht organisirte Fermente angesehen werden müssen, bleiben uns einige Andeutungen über die Natur der Hefe, als des typischen Repräsentanten der sogen. organisirten Fermente oder Gährungserreger, und zwar beschränken sich die Untersuchungen Schönbein's auf eine einzige Hefeart, *Hormiscium Cerevisiæ* Bail., die gewöhl. Bierhefe oder Alkoholhefe. Alle damit hinsichtlich ihrer Beziehungen zum Sauerstoff angestellten Versuche haben nichts anderes zu Tage gefördert, als dass dieser pflanzliche Organismus sich von den soeben eingehender behandelten unorganisirten fermentartigen Materien, ebenso wie von den Blutzellen und dem Platin nur in untergeordneten Punkten unterscheidet, in den Hauptthatsachen aber gänzlich mit

diesen Körpern übereinstimmt. So wird Guajakharzlösung durch innige Berührung mit Sauerstoff und wirksamer, lebensfähiger Hefe gebläut, W.-Superoxydlösungen sehr energisch katalysirt, HO<sup>2</sup>haltige Guajaktinctur ebenfalls gebläut und Nitrat zu Nitrit reduziert. Sämmtliche Erscheinungen bleiben aber aus oder treten in viel schwächerem Grade ein, wenn die Hefezellen zuvor der Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt oder aber mit etwas Blausäure (wenn auch nur in winzigen Mengen) vermengt wurde, und eine ungleich wichtigere Thatsache ist die, dass durch die Gegenwart kleiner Blausäuremengen auch die Fermentwirkung der Hefe aufgehoben wird und daher in einer Zuckerlösung die Bildung von Alcohol und die Entwicklung von CO<sup>2</sup> aufhört. Unter diesen Umständen büsst jedoch die Hefe ihre Lebenskraft und Fortpflanzungsfähigkeit keineswegs ein, denn nach Entfernung der Blausäure aus den bezüglichen Flüssigkeiten beginnt die Gährung ungeschwächt von Neuem und es ist auch die katalytische und reducirende (nitritbildende) Fähigkeit der Hefezellen wieder hergestellt, während einmal auf 100° erhitzte Hefe ihre Lebensfähigkeit und ihre weiteren Eigenschaften grösstentheils für immer verliert. Diese Thatsachen, mit den im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen zusammengestellt, scheinen mit Bestimmtheit darauf hinzuweisen, dass in dem protoplasmatischen Inhalt der lebenden Hefezellen in reichlichem Maasse eine stickstoffhaltige Materie enthalten ist, welche in gleicher Weise, wie die Diastase, die Synaptase und das Myrosin spezifische Fermentwirkungen äussert, d. h. in gewissen organ. Verbindungen eigenthümliche chemische Umsetzungen einzuleiten vermag, ausserdem aber in ihrem Verhalten zu Wasserstoffsuperoxyd und beweglich-thätigem O überhaupt die grösstmöglichste



Uebereinstimmung mit der ganzen Reihe der schon besprochenen organ. Substanzen aufweist, so dass mit Recht die Frage aufgestellt werden darf, ob nicht die gährungsbedingende und katalytische Fähigkeit des Hefenzellinhalts oder einzelner Bestandtheile desselben ihrem eigensten Wesen nach von der organisirten Structur und der Weiterbildung der mikroskopishhen Zellen des Hefepilzes unabhängig sei und daher auch dann sich äussern könnte, wenn es auf irgend eine Weise möglich wäre, jene Materie aus dem organischen Verbande zu entnehmen und ohne irgend welche Veränderung derselben chemisch zu isoliren. Diese letztere Frage, die auf directem Wege kaum je wird gelöst werden können, ist von Schönbein, wenn auch nur andeutungsweise bejaht worden und einer der Hauptschlüsse, die er aus seinen Arbeiten über die Fermentwirkungen, mit denen er sich in den letzten Zeiten fast ausschliesslich beschäftigte, ziehen zu müssen glaubte, war wohl der, dass über kurz oder lang der Unterschied zwischen sog. organisirten und nicht organisirten Fermenten nothwendig fallen müsse, dagegen in der Hefegährung die chemische Wirkung des die Pilzzellen bildenden Materials, d. h. seine Fähigkeit auf Zucker spaltend und auf  $\text{HO}^2$  katalytisch einzuwirken, und andererseits die Vegetation der Hefe auseinander zu halten seien. Ich stehe auch keineswegs an, von der Kenntniss der Schönbein'schen Thatsachen geleitet, hier zu bekennen, dass ich mir die in der Alkoholgährung eintretende Spaltung des Traubenzuckers in die beiden Hauptprodukte Kohlensäure und Alkohol nicht durch moleculare Bewegungsmitteltheilung, d. h. nicht durch Uebertragung der den Lebensprocess der Hefe bedingenden und begleitenden chemischen Thätigkeit auf die Zuckerlösung erkläre, sondern vielmehr durch den Contact des die Gährung

erleidenden organischen Stoffes mit der in den Hefezellen enthaltenen N.haltigen Materie, die in ähnlicher Weise wie Emulsin und Diastase auf gewisse Substanzen fermentartig, d. h. spaltend wirkt und auch dem W.-Superoxyd gegenüber gleichartig sich verhält. Allerdings ist auch diese Contactwirkung in ihrem eigentlichen Wesen noch eben so dunkel, als die Umsetzung des Salicins durch Emulsin oder das Speichelferment; aber sie steht wenigstens im Einklange mit den erwähnten Beziehungen der Hefe zum Sauerstoff und in Folge dessen mit dem, was sich aus Schönbein's Versuchen über die Fermente als Beitrag zu einem charakterisirenden Bilde dieser wichtigen Stoffe ergibt. Inwiefern auch des genannten Forschers geistreiche Ansicht die richtige sei, dass die Contactwirkung aller Fermente in gewissen allotropischen Veränderungen besteht, die unter ihrem Einfluss nicht nur der Sauerstoff, sondern auch andere Grundstoffe, insbesondere die das Pflanzen- und Thierreich bauenden Elemente, zu erleiden vermögen, wird die Wissenschaft vielleicht erst in späterer Zukunft zu entscheiden vermögen. Glücklicherweise jedoch steht wenigstens die Ansicht, die ich soeben über die Natur der Gährung durch Hefe geäußert, keineswegs im Widerspruche mit den neuesten, in gewissen Hinsichten endgültigen Erfahrungen Pasteur's u. a. Forscher, nach welchen die Gährung in engster Beziehung zu dem Lebensvorgang des Hefepilzes steht, mit andern Worten von dem Wachsthum und Neubildungsprozess unmittelbar abhängig ist, so dass alle Einflüsse, welche die Vegetation der Pilzzellen aufheben, auch den Gährungsvorgang, resp. die Spaltung des Zuckers einstellen. Ich bin von der Richtigkeit der letzten Thatsache, die durch zahlreiche Versuche hinlänglich constatirt ist, auf das Vollkommenste

überzeugt und sehe in dem genauen Hand in Handgehen des pflanzenphysiologischen Processes in der Hefenzelle mit der Spaltung des Traubenzuckers nur eine weitere Bestätigung meiner Auffassung. Diese weicht nun aber darin von der gewöhnlichen Ansicht ab, dass ich mich der sehr bedeutsamen Analogie zwischen den bei der Hefe und bei den Pflanzensamen zu beobachtenden Erscheinungen nicht ent schlagen kann und daher, den Lebensprocess der Hefe mit der Keimung der Saamen vergleichend, annehmen muss, dass wie die Keimung, so auch die Entwicklung und Weiterbildung der Hefe in hohem Grade von der steten Gegenwart einer Materie abhängt, die alle bezeichnenden Eigenschaften fermentartiger Substanzen vereinigt und nicht nur die Umsetzung organ. Stoffe, sondern auch namentlich die chemische Erregung des neutralen O bewirkt. In der That sind ja beide Vorgänge, die Keimung und die Vegetation jenes Pilzes, vorwiegend von Oxydationsprocessen begleitet und vergleichende Versuche zeigen, dass solche fermentartige Stoffe in phanerogamischen Organismen weit weniger, als in kryptogamischen verbreitet, in der grossen Classe der Pilze aber gewissermaassen angehäuft sind. Wenn daher wirklich das Wachsthum der Hefe von der Gegenwart eines Fermentes abhängig ist, welches vielleicht einen bedeutenden Theil des Zellinhaltes bildet, so ist klar, dass alle Agentien, welche die gährungserregende, d. h. Zucker spaltende Eigenschaft der Hefe, sowie ihre katalytische Wirksamkeit gegen  $\text{HO}^2$  zu schwächen oder aufzuheben vermögen, nothwendig auch das organische Leben beeinträchtigen oder vernichten müssen; in allen diesen Fällen aber sind Aufhebung der Gährung, Aufhören der  $\text{HO}^2$ -Katalyse und Einstellung des pflanzlichen Lebens als gleichzeitige Phänomene zu betrachten, sämt-

lich unmittelbar hervorgehend aus der Lähmung der Fermentwirkungen der N-haltigen organ. Substanz, während nach andern Gährungstheorien die Aufhebung des Lebensprocesses als *prima causa*, das Aufhören der Gährung selbst aber als secundäre Erscheinung angesehen werden muss. So mag z. B. die Thatsache, dass durch Erhitzung auf den Siedepunkt des Wassers nicht nur die Weiterentwicklung der Hefezellen gehemmt, sondern auch die Fermentwirkung, das katalytische Vermögen und die Reduction der Nitrate aufgehoben wird, sowohl in der einen als in der andern Weise erklärt werden, denn in diesem Falle haben wir eine wirkliche Vernichtung der Lebensfähigkeit des pflanzlichen Organismus und wir können die Aufhebung der zerlegenden Wirkung auf Traubenzucker sowohl, als auf  $\text{HO}^2$  als eine Folge des sistirten Wachstums betrachten. Weit schwieriger ist dagegen für die gewöhnliche Auffassung der Alkoholgährung die Deutung der Schönbein'schen Beobachtungen, dass schon durch kleine Mengen von Blausäure der Gährungsvorgang verhindert wird, denn wir dürfen kaum annehmen, dass die minimen Blausäuremengen, durch welche die Fermentwirkung der Hefe gehemmt wird, das Leben der Pilzzellen zu vernichten vermögen; dass diess nicht geschieht, geht aus dem einfachen Umstande hervor, dass durch Entfernung der Blausäure (durch Verdunstung) der Hefe auch die gährungserregende Wirksamkeit wiedergegeben wird und mit der wieder eintretenden Gährung auch das Wachstum Hand in Hand geht. Dieses so eigenthümliche Verhalten der Blausäure wird uns sofort weit weniger räthselhaft, wenn wir die Gährung durch Hefe, sowie das katalytische und reducirende Vermögen derselben auf eine und dieselbe Ursache, d. h. auf die Gegenwart eines

stickstoffhaltigen Fermentes zurückführen und die Zerlegung des Zuckers, des  $\text{HO}^2$  und der Nitrate von dem Contact mit dieser Substanz abhängig machen; erwägen wir dann von diesem Gesichtspunkte aus die Einwirkung der Blausäure, so folgt aus den im Vorstehenden mitgetheilten Erfahrungen von selbst, dass die hemmende Eigenschaft jener Säure in der erwähnten dreifachen Beziehung nur deshalb eintritt, weil durch dieses Agens das eigenthümliche chemische Verhalten des Hefefermentes vorübergehend, d. h. nur so lange aufgehoben wird, als der Contact dauert. Aus dieser Betrachtung würde sich jedoch die weitere Thatsache ergeben, dass durch den Einfluss des Blausäure auf den Fermentkörper der Hefe, welcher nach meiner Ansicht von wesentlicher Bedeutung für den Lebensprocess derselben ist, auch die Wachsthumsvorgänge der Hefezellen so lange gehemmt oder wenigstens merklich geschwächt werden, als die Berührung der Pilzorganismen mit der Säure andauert. Ueber diese Frage kann ich dermalen keinerlei Rechenenschaft geben; eine sorgfältige Untersuchung dieser Verhältnisse wäre aber höchst wünschenswerth und gewiss nicht ohne theoretische Wichtigkeit. Ebenfalls von einiger Bedeutung in diesen Fragen über die Hefe ist der schon erwähnte Punkt, dass durch Erhitzung und kleine Blausäuremengen nicht nur die fermentartigen und katalytischen Wirkungen der Hefe, sondern auch die Reduction der Nitrate aufgehoben wird, denn meines Wissens wird die Desoxydation der genannten Salze durch andere organ. Materien, wie z. B. gewisse Kohlenhydrate, unter den erwähnten Umständen nicht im Mindesten beeinträchtigt.

Es kann hier kaum der Ort sein, die in neuester Zeit von verschiedenen Pflanzenphysiologen und Botani-

kern vorgenommenen Untersuchungen über die Stellung der Hefe im Pflanzenreich und ihr Verhältniss zu anderweitigen Organismen zu besprechen. Es scheint sich daraus, wenn auch noch keineswegs mit Gewissheit, zu ergeben, dass die Hefepilze besondere Entwicklungsstadien gewisser Pilzsporen darstellen oder wenigstens in sehr nahen Beziehungen zu mikroskopischen Pilzarten stehen und unter gewissen Umständen durch Weiterentwicklung wieder in die ursprünglichen Schimmelpilzformen übergehen, wie diess in Betreff der als Leptothrixkörner und Leptothrixfäden bezeichneten Bildungen behauptet werden darf, wenn dieselben wirklich aus platzenden Hefezellen hervorgehen. Angesichts dieser Beobachtungen möchte wohl auch eine Anzahl der sehr zahlreichen Fälle sogen. freiwilliger Gährung, wo durch Eindringen in der Luft schwebender Pilzsporen in organische, dem atmosphärischen Zutritt ausgesetzte Flüssigkeiten verschiedene Gährungserscheinungen verursacht werden, auf die Umbildung der ursprünglichen Sporen in Hefezellen zurückzuführen sei. Alle diese Resultate jedoch, sollten sie auch endgültig entschieden sein, besitzen, ungeachtet ihres hohen Interesses in botanischer und pflanzenanatomischer Hinsicht, keine tiefgreifendere Bedeutung für die chemische Frage der Gährung, dagegen bestätigen sie, im Verein mit den Schönbein'schen Arbeiten, die Ansicht, dass in vielen als Gährung und Fäulniss bezeichneten Vorgängen niedere Pflanzenorganismen die Hauptrolle spielen und diese ihre Wirksamkeit der Gegenwart eigenthümlicher Fermente, d. h. N haltiger, albuminöser Substanzen verdanken, wie denn überhaupt nach allen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen das Vorhandensein solcher Materien sich insonderheit für die Classe der niedersten mehrzelligen oder einzelligen vege-

tabilischen Gebilde bewahrheitet. Diese Verbreitung von Fermenten in der ganzen Natur verspricht übrigens auch insofern einiges Licht auf die soeben genannte Fäulnis und Verwesung organ. Stoffe zu werfen, als die in diesen Processen sich begleitenden und abwechselnden chemischen Spaltungen und langsamen Oxydationen möglicherweise auf ein und dieselbe Ursache zurückgeleitet werden dürften, d. h. auf das gleichzeitige Vermögen gewisser Materien, in verschiedenen Verbindungen Spaltungen oder Umsetzungen einzuleiten und andererseits den atmosph. Sauerstoff in erhöhte chemische Thätigkeit zu versetzen. Ungleich wichtiger jedoch erscheint mir dieses Gebiet, das wir besprochen, für die Heilkunde und zunächst für die Pathologie, da ja in diesem Augenblicke nicht nur überhaupt eine Anzahl von Krankheiten sich immer entschiedener als Gährungsphänomene ausweisen, sondern eine nicht eben unbedeutende Reihe der interessantesten und verbreitetsten Krankheitsformen auf die Einführung und schnelle Verbreitung niedrigster Pilzbildungen und Algen im menschlichen Organismus, als auf den ersten Grund zurückgeführt werden will. Mögen auch diese Dinge zum grössern Theile noch weiterer Forschungen und Begründungen harren, so kann doch von chemischer Seite nicht genug darauf aufmerksam gemacht werden, dass wir zwar an der Fähigkeit der einzelnen Fermente, spezifische, oft einem solchen allein zukommende Gärungen zu erregen, unbedingt festzuhalten haben, auf der andern Seite aber nun wissen, dass allen derartigen organischen Materien (mögen sie nun nach bisheriger Einteilung als organisirt oder nicht organisirt anzusehen sein) gewisse gemeinsame Eigenschaften eigen sind, unter denen ich namentlich das Vermögen,  $\text{HO}^2$  in  $\text{O}$  und  $\text{HO}$  und  $\text{O}$  zu zerlegen und die Nitrate zu Nitriten zu reduciren,

desshalb hervorhebe, weil gerade diese Verhältnisse zur Auffindung solcher Fermente am geeignetsten sind. Es gilt diess namentlich von der Gegenwart derartiger Substanzen, besonders mikroskopischer, fermentartig wirkender Gebilde in Trinkwasser. Es dürfte nämlich fortan kaum in allen Fällen genügen, dasselbe mit Hülfe einiger bisher üblicher Reagentien überhaupt auf einen Gehalt an organischen Substanzen zu prüfen, sondern wir werden das Augenmerk auch auf das allfällige katalytische Verhalten des Wassers zu W.-Superoxyd zu richten haben, zu welchem Ende sich die Malz-Guajakreaction und die durch Blut und  $\text{HO}^2$  bewirkte Bleichung des Cyanin's besonders eignen. Werthvolle Anhaltspunkte liefert aber auch das zuweilen beobachtete Vorkommen von Nitriten im Trinkwasser, insofern diess mit einiger Wahrscheinlichkeit auf eine längere Berührung des betreffenden W. mit pflanzlichen Organismen, unter Umständen auch auf die Gegenwart solcher Körper hinweist. Hierbei ist jedoch daran zu erinnern, dass aus der Gegenwart solcher fermentartiger Stoffe noch keineswegs unbedingte Schlüsse auf Schädlichkeit des Trinkwassers möglich sind, da wir jedenfalls eine Reihe derartiger Materien in unsern Organismus einführen, ohne dass dadurch abnorme chemisch-physiologische Vorgänge, d. h. Krankheiten veranlasst werden. So bedeutsam also auch das Vorkommen organischer Körper im Wasser auch bleiben mag, so sehr thut es Noth, sich in diesen Dingen nur umsichtig und mit einiger Zurückhaltung auszusprechen.

Es bleibt mir endlich noch die Aufgabe, einen Blick auf die Existenz von Fermenten in thierischen Körpern zu werfen, was in aller Kürze, geschehen mag. Im Anschlusse an die soeben erörterten Facta habe ich zu er-



wähnen, dass Schönbein auch das Verhalten mikroskopischer Thierklassen untersucht hat und nach Versuchen mit verschiedenen an solchen Organismen reichen Wasserproben eine fermentartige und katalytische Wirkung bejahen zu müssen glaubt; ein gleiches scheint sich mir aus eigenen Experimenten mit infusorienhaltigem Wasser zu ergeben; doch sind ohne Zweifel diese Versuche nur preliminärer Natur und schon ihrer geringen Zahl wegen nicht zu einem sicheren Urtheil geeignet. Dagegen haben sehr zahlreiche Beobachtungen nicht nur das katalytische Vermögen gewisser Gewebtheile des Menschen und höherer Thiere ergeben, sondern die ziemlich allgemeine Verbreitung fermentartiger Stoffe insbesondere in der Classe der Insecten und Weichthiere bewiesen.

Von speciellerem Interesse für die medizinische Wissenschaft ist aber eine schon im Jahre 1865 veröffentlichte Versuchsreihe. (Ueber den muthmaasslichen Zusammenhang des Vermögens gewisser thierischer Absonderungsstoffe, bestimmte Krankheitserscheinungen zu verursachen mit ihrer Fähigkeit,  $\text{HO}^2$  in Sauerstoffgas und Wasser umzusetzen. Basl. Verhdl. IV. 401. Biolog. Z. I. 273). Zu dieser Untersuchung wurde Schönbein durch die, von Medicinern ebenfalls getheilte Ueberzeugung veranlasst, dass eine Reihe von ansteckenden Krankheiten, bei denen die Krankheitssecrete auf gesunde Organismen übertragen, dieselben pathologischen Erscheinungen wieder zu erzeugen vermögen, jedenfalls als Ferment- oder Gährungskrankheiten aufzufassen seien. In Folge dessen untersuchte er den Kuhpockenstoff, das Exsudat wahrer Blattern, die Absonderung mit Gonorrhoe behafteter Harnröhren und syphylitischen Abscessinhalt und fand seine Vermuthungen durchaus bestätigt. Sämmtliche Secrete verhielten sich  $\text{HO}^2$  gegenüber sehr ener-

gisch zersetzend und wie ich hinzusetzen will, ebenso deutlich reducirend gegen Nitrate. Das katalytische Vermögen fand er durch Erhitzen auf 100° ebenfalls aufgehoben und bei dem Kuhpockengift auch die physiologische Wirksamkeit (resp. die Blatternbildung); ein gleiches gilt von der Wirkung auf Nitrate. Also auch hier treffen die charakteristischen Eigenschaften der Fermentkörper ein; doch fehlen namentlich noch die sehr interessanten, wünschenswerthen Versuche über den Einfluss verdünnter Blausäure. Ebensowenig ist noch das Fäulnisgift in dieser Richtung untersucht, überhaupt noch nicht isolirt. Doch sprechen die bei den Versuchen einer Concentrirung des Giftes gemachten Beobachtungen durchaus für die HO<sup>2</sup> zersetzende Wirkung (Jahresbericht der Fortschritte in Pharmacie von Wiggers u. Husermann pro 1866 pag. 464). In dieses Gebiet einschlagend und für die Schönbein'schen Ansichten von nicht geringem Interesse sind die im verflossenen Jahre von Prof. Klebs (Verhdlgn. d. Bern. Naturf. G. 1868. pag. XIII. —) mitgetheilten Versuche über die Ozonhaltigkeit verschiedenen Eiters und ihre Beziehung zu dem Stoffwechsel des Eiters selbst und zur Temperaturerhöhung des Blutes durch übergetretenes eiteriges Secret. Ich erlaube mir, die Bemerkung beizufügen, dass ich durch eigne Versuche des bestimmtesten von der Gegenwart einer Fermentsubstanz im Eiter überzeugt bin und davon eben auch den Ozongehalt des Eiters abhängig glaube. Die in neuester Zeit mit so glücklichem Erfolge angewendete Phenylsäure kann nur eine Stütze für diese Annahme sein. Es seien mir in Betreff zweier wichtiger Secrete noch einige Worte gestattet; ich verstehe darunter den Speichel und die Milch. Schon seit langer Zeit veranlasste die eigenthümliche Ueberführung von Amylum, Dextrin und Glycogen

der Leber in Traubenzucker durch den Speichel, in diesem Secrete (und zwar sowohl im Parotiden-, als im Sublingualspeichel) eine fermentartig wirkende Materie anzunehmen, welche mit Diastase am nächsten verwandt sein sollte. Es gab diess Veranlassung zur Darstellung einer Anzahl sog. Speichelstoffe oder Ptyaline, von denen aber nach der Reindarstellung keiner, auch nicht die Diastase salivaire von Mialhe, die merkwürdige Fermentwirkung zeigte, die sich übrigens zum Unterschied von der Diastase auch durch die Spaltung des Salicins in Saligenin und Zucker beurkundet.

Schönbein hatte an dem Speichel ebenfalls katalytische Eigenschaften wahrgenommen, was mich zu einigen weitem Versuchen erwog. Was ich constatiren konnte, ist die Uebereinstimmung des Speichelferments mit den pflanzlichen Fermenten in den Schönbein'schen Hauptmerkmalen. Abgesehen von der katalytischen Wirkung wird durch Speichel ein Gemenge von verdünntem  $\text{HO}^2$  und Guajaktinctur zwar nicht stark, aber deutlich gebläut, ebenso  $\text{HO}^2$ haltiger Jodkaliumkleister; auch eine Cyaninlösung wird durch Speichel in Verbindung mit  $\text{HO}^2$  merklich entbläut. Diese Wirkungen werden ebenfalls sowohl durch Kochen, als durch Blausäurezusatz verhindert und ich finde zudem, dass unter diesen Umständen auch die specifische Wirkung, die Ueberführung der Stärke in Glycose, wesentlich gehemmt wird, so lange  $\text{HCy}$  sich in der Flüssigkeit befindet. Die für mich sonderbarste, wohl noch nicht bekannte Thatsache ist jedoch ein bei der Mehrzahl der von mir beobachteten Individuen constantes Vorkommen merklicher Mengen eines Nitrites, welches sich durch starke Bläuung angesäuerten  $\text{KJ}$ -Kleisters sofort verräth. Aus einigen Versuchen schliesse ich, dass das Salz Ammoniaknitrit ist. Dass aber die

besagte Bläuung von Nitrit und nicht etwa von locker gebundenem ozonisirtem O (unter Einwirkung des Ferments entstanden) hervorgebracht wird, geht aus folgenden Umständen hervor: 1. wird Guajaktinctur nicht unmittelbar, dagegen nach Zusatz einer kleinen Menge Säure gebläut; 2. verhindern Aufkochen und Gegenwart eines Alkali weder die Guajak- noch die Jodkaliumreaction; 3. wird  $\text{HO}^2$ , verdünnte  $\text{So}^3$  und Speichel in passendem Verhältniss einige Augenblicke zusammengelassen, so enthält nachher die Flüssigkeit weder  $\text{HO}^2$  noch  $\text{NO}^3$  mehr; 4. wird dagegen  $\text{HO}^2$  ohne Säure mit Speichel behandelt, so vermag nach gleicher Zeit die Flüssigkeit sowohl die  $\text{HO}^2$ - als die  $\text{NO}^3$ Reaction hervorzubringen.

Welche Entstehungsweise und welche Bedeutung dieses salpetrigs. Salz des Speichels besitzt, ist für mich noch vollkommen dunkel. In Bezug auf das 2. Secret, die Milch (Kuhmilch), muss ich mich ebenfalls für die Annahme aussprechen, dass die frische Milch eine N-haltige, albuminöse, wie Fermente wirkende Materie enthält. Sie katalysirt nämlich  $\text{HO}^2$  und bewirkt sofortige Bläuung des  $\text{HO}^2$ haltigen Jodkaliumkleisters, weit langsamer dagegen diejenige der  $\text{HO}^2$ haltigen G.tinctur. Die Reduction der Nitrate kann wegen des vorhandenen Milchzuckers nicht geprüft werden.

Die angegebene Fermentwirkung wird durch Kochen aufgehoben, durch Beimengung kleiner Blausäuremengen wesentlich verlangsamt. Ein salpetrigs. Salz ist in der Milch nicht anzufinden. Der Untersuchung werth scheinen mir in Folge dieser Beobachtungen die beiden Fragen zu sein, ob die neben Casein bestehende, von verschiedenen Autoren nicht als Albumin anerkannte Protein-substanz vielleicht theilweise aus jenem fermentartigen Stoffe besteht und ob nicht sowohl die eigenthümliche

durch Milch bewirkte Sauerstoffabsorption als die nachfolgende Milchsäurebildung in näherer Beziehung zu dem besagten Stoffe stehen dürfte. So viel über die Chemie des Wasserstoffsperoxyds und sein Verhalten zu den so sehr verbreiteten Fermenten. Ich hatte mir vorgesetzt, weniger Hypothesen und mehr Thatsachen zur Sprache zu bringen und muss daher manche Gedanken unberührt lassen, die sich an die vorstehenden Mittheilungen von selbst anknüpfen. Möchte es mir in diesen Zeilen gelungen sein, nicht nur zur Wiederholung so vieler interessanter Beobachtungen anzuregen, sondern namentlich die Ueberzeugung zu befestigen, dass auf diesem weiten und wichtigen Gebiete mit erneuertem Eifer gearbeitet werden muss, um sich dem Ziele zu nähern, welches Schönbein's lebenslängliches Wünschen und Streben bildete, »die gründliche Erkenntniss des Sauerstoffs und seiner Beziehungen zu der gesammten Körperwelt!«

Langenthal, im April 1869.

---