

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1863. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1863.

In Commission bei G. Franz.

15
207-21

gewöhnlicher Temperatur oder dem Siedpunkte des Wassers geschüttelt, so bildet sich zwar rasch eine merkliche Menge Wasserstoffsuperoxides, kommt aber keine Spur freien Ozons zum Vorschein, nach meiner Meinung einfach desswegen, weil alles am Blei auftretende Θ sofort zur Oxidation des Metalles verwendet wird, wie diess aus der Bildung des Bleisulphates, welche unter diesen Umständen stattfindet, deutlich genug hervorgeht. Ein gleicher Mangel an freiem Ozon bei Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxid zeigt sich in vielen andern Fällen, wie z. B. bei der mit kalihaltigem Wasser und Sauerstoff behandelten Pyrogallussäure, der mit Luft geschüttelten Kuppe u. s. w.

Was nun endlich diejenigen zahlreichen Fälle langsamer Oxidation der Körper im feuchten Sauerstoff betrifft, bei welchen weder freies Ozon noch Wasserstoffsuperoxid zum Vorschein kommt, so werde ich dieselben demnächst in einer eigenen Arbeit behandeln und darin zu zeigen suchen, dass sie keineswegs im Widerspruch mit meinen Ansichten stehen und es nur Nebenumstände seien, welche dabei das Auftreten von Θ und $\text{HO} + \Theta$ verhindern.

b) „Ueber das Verhalten des Blutes zum Sauerstoff.“

Dass der von den Thieren eingeathmete neutrale Sauerstoff im Innern des Organismus Oxidationen veranlasse, darf als sicher festgestellte Thatsache gelten, wenn wir dermalen auch noch nicht wissen, wodurch jenes Element dort zur chemischen Thätigkeit angeregt wird. Was diesen letztern Punkt betrifft, so liegt jedoch meines Erachtens eine Reihe von Thatsachen vor, welche der Vermuthung Raum geben, dass die durch den atmosphärischen Sauerstoff im lebenden Thierkörper verursachten Oxidationswirkungen gerade so zu

Stände kommen wie diejenigen, welche durch das gleiche O auch ausserhalb des Organismus auf so viele unorganische und organische Materien unter Mitwirkung des Wassers selbst bei gewöhnlicher Temperatur hervorgebracht werden.

Wie schon in der voranstehenden Mittheilung bemerkt worden, sind einige der letzterwähnten Oxidationen so, dass dabei gleichzeitig freier ozonisirter Sauerstoff und Wasserstoffsuperoxid auftreten, wie diess bei der langsamen Verbrennung des Phosphors in wasserhaltiger atmosphärischer Luft geschieht; in zahlreichen andern Fällen kommt nur HO_2 zum Vorschein, wie z. B. bei der langsamen Oxidation vieler metallischer Substanzen, der Gerbsäure, Pyrogallussäure, Indigoküppe u. s. w.; noch viel häufiger sind aber diejenigen Oxidationsfälle, bei denen weder Ozon noch Wasserstoffsuperoxid auftritt und welche desshalb zu beweisen scheinen, dass auch der neutrale Sauerstoff als solcher derartige Oxidationen zu bewerkstelligen vermöge.

Schon längst von der Ansicht ausgehend, dass allen diesen Oxidationen die Ueberführung von O in $\oplus$ und $\ominus$ vorausgehe, musste ich annehmen, dass auch der eingeathmete neutrale Sauerstoff eine solche Zustandsveränderung zu erleiden habe, bevor er die Fähigkeit erlangt, im thierischen Organismus oxidirende Wirkungen hervorzubringen. Und da mir das Wasserstoffsuperoxid ($\text{HO} + \oplus$), welches meinen neuern Untersuchungen zufolge bei der langsamen Oxidation vielartigster Körper so häufig auftritt, allein schon als genügender Beweis für die dabei stattgefundene chemische Polarisirung des neutralen Sauerstoffes gilt, so war es natürlich, dass ich dasselbe wie auch das Ozon im Thierblut aufzufinden mich bemühte; die zu diesem Behufe zahlreichst von mir angestellten Versuche, bei welchen ich selbstverständlich die empfindlichsten Reagentien und alle nur erdenklichen Vorsichtsmassregeln anwendete, liessen mich aber auch

nicht die schwächsten Spuren von Ozon oder Wasserstoff-superoxid in dem Blute entdecken.

Weit entfernt jedoch, diese verneinenden Ergebnisse als einen Widerspruch mit meiner Annahme zu betrachten, schrieb ich dieselben Nebenumständen zu, welche, wie das Auftreten des Ozons, so auch dasjenige des Wasserstoffsuperoxides verhindern, und eben diese Umstände sollen nun genauer bezeichnet werden.

Schon bei meinen ersten Versuchen über das Verhalten des Ozons zu den organischen Materien fand ich, dass es vom Blute gierigst aufgenommen werde, diess aber auch für sich allein das Eiweiss, der Blutfaserstoff und die Blutkörperchen thun, wodurch diese Substanzen in ihrem chemischen Bestande wesentlich verändert werden, wie diess meine eigenen wie auch die interessanten Versuche der Hrn. Hiss und Gorup dargethan haben.

Was das Verhalten des Wasserstoffsuperoxides zum gelösten Eiweiss betrifft, so können nach meinen Beobachtungen beide Materien bei gewöhnlicher Temperatur lange neben einander bestehen, ohne irgendwie merklich auf einander einzuwirken, wie daraus erhellt, dass ein Gemisch dieser Substanzen nach mehrwöchentlichem Stehen immer noch HO_2 in sich nachweisen liess, wie auch sein Eiweissgehalt keine Veränderung zeigte.

An geronnenem Blutfaserstoff hat bekanntlich schon Thenard die merkwürdige Eigenschaft entdeckt, dass derselbe HO_2 in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas umsetze, ohne dabei selbst merklich oxidirt zu werden; ob aber auch dieses Fibrin, wie es im Blute der Thiere vorhanden ist, ein solches Vermögen besitze, lässt sich mit Sicherheit desshalb nicht behaupten, weil es meines Wissens bis jetzt noch Niemandem gelungen ist, dasselbe ausserhalb des Organismus im löslichen Zustande zu erhalten. Frisch gelassenes und von seinem Faserstoffe sorgfältigst befreites

Blut besitzt nach meinen Beobachtungen in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen, damit vermischtes HO_2 in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie schon aus der lebhaften Gasentbindung hervorgeht, welche beim Zusammenbringen beider Flüssigkeiten unverweilt eintritt und eine starke Schaumbildung auf der Oberfläche des Gemisches verursacht. Wird mittelst einer geeigneten Vorrichtung das hierbei sich entwickelnde Gas aufgefangen und näher geprüft, so verhält es sich in jeder Beziehung wie gewöhnlicher Sauerstoff. Hieraus erhellt, dass das entfaserte Blut HO_2 nach Art des Platins zerlege, d. h. in HO und O umsetze. Fügt man zu einer gegebenen Menge solchen Blutes verhältnissmässig wenig Wasserstoffsuperoxid, so lässt sich von letzterm schon nach wenigen Sekunden auch nicht die geringste Spur mehr im Gemische nachweisen und wird die rückständige Flüssigkeit immer noch das Vermögen besitzen, weiteres HO_2 unter Entbindung von Sauerstoffgas sofort zu zerlegen und wartet man ab, bis auch diese zweite Portion Wasserstoffsuperoxides zersetzt ist, was mit Hülfe des Jodkaliumkleisters und verdünnter Eisenvitriollösung so leicht sich ermitteln lässt, nun abermals der Flüssigkeit HO_2 beimischend, so wird dasselbe ebenfalls in kurzer Zeit verschwunden sein. Indessen geht dies doch nicht so in's Unbestimmte fort: es wird das Zersetzungsvermögen des Blutes nach und nach schwächer, und mit der Abnahme desselben hält auch das Hellerwerden der Flüssigkeit gleichen Schritt, so dass diese endlich völlig entfärbt erscheint und damit auch unfähig wird, weiteres Wasserstoffsuperoxid in noch merklicher Menge zu zerlegen, worüber bald noch nähere Angaben folgen werden.

Die organischen Hauptbestandtheile des entfaserten Blutes sind bekanntlich das Eiweiss und die Blutkörperchen, und da oben gemachten Angaben gemäss erstere Substanz gleichgültig gegen das Wasserstoffsuperoxid sich verhält, so darf

wohl als gewiss angenommen werden, dass es die Blutkörperchen seien, welchen das erwähnte Zersetzungsvermögen zukomme und zwar um so eher, als dieselben, auch wenn möglichst von Eiweiss befreit, selbst im getrockneten Zustande unter lebhafter Entbindung von O das Wasserstoffsuperoxid noch zerlegen.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt ferner, dass die Blutkörperchen während des durch sie verursachten Zersetzungs Vorganges selbst zerstört werden, zu welchem Schlusse nicht nur die vollständige Entfärbung und die mit derselben eintretende Unfähigkeit des entfaserten Blutes, HO_2 zu zerlegen, sondern auch noch die Thatsache berechtigt, dass die entfärbte Flüssigkeit die HO_2 -haltige Guajaktinctur nicht mehr zu bläuen vermag, welches Färbungsvermögen eine so charakteristische Eigenschaft der Blutkörperchen ist, dass dieselbe es möglich macht, daran selbst noch winzigste Mengen dieser organischen Materie zu erkennen. Wasser, durch entfasertes Blut nicht stärker gefärbt als nöthig ist, um ihm einen für das Auge eben nach wahrnehmbaren Stich in's Röthliche zu geben, vermag die HO_2 -haltige Guajaktinctur in kurzer Zeit noch merklich zu bläuen, wesshalb ich auch die letztere als das empfindlichste mir bekannte chemische Reagens auf die Blutkörperchen den Physiologen und für gerichtliche Untersuchungen wiederholt empfehlen möchte. Wie gross das Vermögen der Blutkörperchen ist, das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, kann man aus der Thatsache abnehmen, dass durch ein Gramm frischen entfaserten Ochsenblutes das aus fünf Grammen BaO_2 erhaltene und von 100 Grammen Wassers aufgenommene HO_2 im Laufe von 12—15 Minuten bei einer Temperatur von 7° vollständig zerstört wurde, ohne dass dadurch die rückständige Flüssigkeit das Vermögen, weiteres Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, schon völlig eingebüsst hätte oder alle die ursprünglich darin enthaltenen Blutkörperchen zerstört worden wären. Dass noch

solche vorhanden waren, zeigte schon die noch etwas röthliche Färbung der Blutflüssigkeit, gieng aber auf das Bestimmteste daraus hervor, dass dieselbe immer noch deutlich die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen vermochte. Um die besagte Flüssigkeit gänzlich der Fähigkeit zu berauben, entweder das Wasserstoffsuperoxid zu zersetzen oder die HO_2 -haltige Harzlösung zu bläuen, musste ihr noch einmal die gleiche Menge HO_2 zugefügt werden; es wird aber kaum nöthig sein noch ausdrücklich zu bemerken, dass diese zweite Portion Wasserstoffsuperoxides zu ihrer vollständigen Zersetzung einer merklich längeren Zeit bedurfte als für die erste nöthig war. Im Ganzen vermochten also die in einem Gramm entfaserten Ochsenblutes enthaltenen Blutkörperchen zwei volle Gramme reinen Wasserstoffsuperoxides zu zerlegen, eine Menge, die als sehr gross erscheinen muss, wenn man sie mit dem Gewichte der organischen Materie vergleicht, durch welche diese Zersetzung bewerkstelliget wurde.

Ich darf hier nicht unterlassen noch der sehr beachtenswerthen Thatsache zu erwähnen, dass während der Einwirkung des Wasserstoffsuperoxides auf das entfaserte Blut allmählich eine weisse flockige Materie sich ausscheidet, welcher alle charakteristischen Eigenschaften eines Eiweisskörpers zukommen und die überdiess noch die Fähigkeit besitzt, in noch merklicher Weise das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen, ohne dabei äusserlich wenigstens selbst verändert zu werden, welche Thatsache der Vermuthung Raum geben könnte, dass die fragliche Materie dem geronnenen Blutfaserstoffe nahe verwandt, wo nicht gleich sei, und ihren Ursprung aus den durch HO_2 zerstörten Blutkörperchen genommen habe, Verhältnisse, deren genauere Ermittlung selbstverständlich den Physiologen überlassen werden muss. Der Anwesenheit dieser Substanz halber vermag daher auch das durch HO_2 völlig entfärbte Blut, obwohl etwas langsam, doch immer noch in merklichem Grade das Wasserstoff-

superoxid zu zerlegen, was jedoch diese Flüssigkeit nicht mehr thut, nachdem sie durch Filtration von der in Rede stehenden festen Materie getrennt werden. Ist aber das sonst klare Filtrat nicht vollkommen farblos, zeigt dasselbe z. B. auch nur den allerschwächsten Stich ins Bräunliche oder Gelbliche, so wird es noch weiteres HO_2 zerlegen und dabei sichtlich getrübt werden. Beifügen muss ich noch, dass die fibrinähnliche Substanz das Vermögen, HO_2 zu zersetzen, allmählich verliert und so verändert wird, dass sie Tage lang mit dieser Verbindung zusammen stehen kann, ohne daran eine merkliche Menge zu zerstören. In diesem Zustande verhält sie sich gegenüber dem Wasserstoffsuperoxid eben so unthätig als gelöstes oder geronnenes Eiweiss.

Wenn nun in dem athmenden Blute, wo doch sicherlich ohne Unterbrechung Oxidationen stattfinden, vergleichbar denjenigen, welche so viele unorganischen und organischen Materien schon bei gewöhnlicher Temperatur und Anwesenheit von Wasser durch den atmosphärischen Sauerstoff erleiden, weder $\ominus$ noch an Wasser gebundenes $\oplus$ (HO_2) auch nicht einmal spurweise sich entdecken lässt, so werden die oben erwähnten Thatsachen die Abwesenheit dieser Substanzen leicht begreiflich machen. Eiweiss, Faserstoff und Blutkörperchen, jedes für sich allein mit $\ominus$ in Berührung gesetzt, nehmen letzteres mehr oder weniger gierig auf, wesshalb es sich von selbst versteht, dass, wenn meiner Annahme gemäss im Blute der neutrale Sauerstoff in $\oplus$ und $\ominus$ sich spaltet, dieses $\ominus$ unverweilt zu Oxidationszwecken verwendet wird und daher eben so schnell wieder verschwinden muss als es aufgetreten, wesshalb auch im Blute unmöglich freies Ozon aufgefunden werden kann.

Und was das gegensätzliche $\oplus$ betrifft, so muss auch es beinahe in dem gleichen Augenblicke, wo dasselbe mit dem Wasser des Blutes zu HO_2 sich verbindet, schon durch die alleinige Einwirkung der vorhandenen Blutkörperchen

wieder zerlegt werden und sollte auch der im Blute gelöste Faserstoff mit Bezug auf HO_2 ähnlich dem geronnenen Fibrin sich verhalten, so könnte derselbe ebenfalls einigen Theil an der Zersetzung des ohne Unterlass sich bildenden Wasserstoffsuperoxides nehmen, wesshalb es eben so unmöglich ist, im Blute HO_2 nachzuweisen, als darin freies Ozon aufzufinden, wenn auch diese beiden Substanzen unaufhörlich aus dem eingeathmeten neutralen Sauerstoff hervorgehen.

Das Vermögen der Blutkörperchen, das Wasserstoffsuperoxid in so kräftiger Weise zu zerlegen, zusammen genommen mit der Thatsache, dass jene Körperchen dabei zerstört und in einen eiweissartigen Körper umgewandelt werden, verdient nach meinem Dafürhalten die volle Aufmerksamkeit der Physiologen, welche bekanntlich schon längst vermuthet haben, dass bei der Respiration die besagten Blutkörperchen eine massgebende Rolle spielen, ohne dieselbe jedoch bis jetzt genauer bezeichnen zu können. Berücksichtigt man ferner den Umstand, dass unter den bekannten organischen Materien, ausser dem geronnenen Blutfaserstoff, es nur die Blutkörperchen sind, welche nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxid zu zerlegen vermögen und neben dem Eiweiss eben diese beiden Substanzen (Faserstoff und Blutkörperchen) auch die organischen Hauptbestandtheile des Blutes bilden, so kann man kaum glauben, dass das erwähnte Zersetzungsvermögen nur eine Zufälligkeit sei und in keiner Beziehung stehe zu der physiologischen Rolle, welche namentlich die Blutkörperchen im Organismus zu spielen bestimmt sind. Entstände bei der Respiration im Blute kein Wasserstoffsuperoxid, so sieht man in der That nicht ein, wozu die Blutkörperchen das Vermögen besitzen sollten, jene Verbindung zu zerlegen; geht man aber mit mir von der durch so viele Analogien unterstützten Annahme aus, dass der neutrale Sauerstoff bei seinem Eintritt in das Blut in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt und in Folge hievon

auch Wasserstoffsuperoxid gebildet werde, so denke ich, lasse sich unschwer einsehen, zu welchem Behufe die Blutkörperchen mit der Fähigkeit begabt sind, in so kräftiger Weise zersetzend auf HO_2 einzuwirken. Da erfahrungsgemäss diese Sauerstoffverbindung wie gegen viele organischen Materien so auch gegen das gelöste Eiweiss chemisch gleichgültig sich verhält, so müsste derjenige Theil des eingeathmeten O, welcher in $\oplus$ übergeführt wird und mit HO Wasserstoffsuperoxid bildet, nutzlos im Organismus vorhanden sein, wäre nicht eine Veranstaltung getroffen, durch welche dieses an Wasser gebundene $\oplus$ zur Erreichung chemisch-physiologischer Zwecke d. h. zur Werkstellung von Oxidationen sofort wieder brauchbar gemacht würde. Nach meinem Dafürhalten sind es nun eben die Blutkörperchen, welche, wo nicht ausschliesslich doch vorzugsweise diese so wichtige Rolle zu spielen haben und zu einer solchen Verrichtung gerade durch ihr Vermögen, nach Art des Platins auf das Wasserstoffsuperoxid einzuwirken, allein befähigt werden.

Bei der theoretischen Wichtigkeit der vorliegenden Frage und der Ungewöhnlichkeit meiner Ansichten über die Hauptbestimmung der Blutkörperchen wird es mir schon gestattet sein müssen, diesen chemisch-physiologischen Gegenstand mit derjenigen Einlässlichkeit zu besprechen, welche das richtige Verständniss desselben durchaus erheischt; denn eher umständlich aber klar, als kurz und dunkel sein.

Aus obigen Angaben erhellt, dass die Blutkörperchen, indem sie das künstlich gebildete Wasserstoffsuperoxid zerlegen, selbst in ihrem chemischen Bestande verändert werden, was ohne Zweifel dadurch geschieht, dass dieselben einen Theil des Sauerstoffes jener Verbindung aufnehmen. Wenn nun aber erwähntermasssen das $\oplus$ von HO_2 keine oxidirende Wirkung auf das gelöste oder geronnene Eiweiss hervorbringt, so ist es auch wenig wahrscheinlich, dass

dieses [⊕] Θ als solches die Blutkörperchen zu oxidiren vermöge. Wodurch soll aber die Oxidation derselben bewerkstelligt werden? Um diese Frage zu beantworten, muss ich auf die Erklärung zurückkommen, welche ich über die durch das metallische Platin bewirkte Umsetzung des Wasserstoffsuperoxides in Wasser und neutralen Sauerstoff schon vor einigen Jahren aufgestellt habe. — Bekanntlich geht nicht nur das freie, sondern auch das chemisch gebundene Ozon, wie es z. B. im Bleisuperoxid, Braunstein, der Uebermangansäure u. s. w. enthalten ist, mit dem gelösten Guajakharz bereitwilligst eine tiefblaue Verbindung ein, während das mit Wasser, Terpentinöl u. s. w. vergesellschaftete Θ gegen die gleiche Harzlösung unthätig sich verhält und deshalb dieselbe auch nicht zu bläuen vermag. Führt man aber in die HO_2 -haltige Guajaktinctur nur kleinste Mengen sauerstofffreien und deshalb unter Weingeist gehaltenen Platinmohres ein, so bläut sich das farblose Gemisch ziemlich rasch auf das Allertiefste, gerade so wie diese Wirkung durch das Bleisuperoxid, den Braunstein, die Uebermangansäure oder andere Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, hervorgebracht wird. Meine Versuche haben ferner gezeigt, dass selbst die feste Pyrogallussäure von dem freien ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte anfänglich zu tiefgefärbten Materien, den sogenannten Huminsubstanzen und bei längerer Einwirkung von Θ ganz und gar verbrannt wird, aus welchem Grunde auch die genannte Säure zu den empfindlichsten Ozonreagentien gehört. Eben so erfahrungsgemäss ist, dass diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche die Guajaktinctur bläuen, auch die wässrige Lösung der Pyrogallussäure sofort bräunen.

Vom Wasserstoffsuperoxid habe ich nachgewiesen, dass in ihm die Pyrogallussäure sich lösen lässt, ohne dass jenes auf diese sonst so leicht oxidirbare Substanz die geringste oxidirende Wirkung hervorbrächte, wie diess schon die an-

dauernde Farblosigkeit der Lösung beweist. Fügt man aber zu diesem Gemische nur geringe Mengen Platinmohres, so bräunt es sich merklich schnell gerade so, wie diess die reine wässrige Lösung der Pyrogallussäure thut, wenn man sie mit Ozon oder einem Ozonid z. B. Bleisuperoxid, Uebermangansäure u. s. w. zusammen bringt. Aus diesen That- sachen glaube ich daher schliessen zu dürfen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins das $\oplus$ des Wasserstoff-superoxides in $\ominus$ umgekehrt werde und letzteres es sei, welches sowohl die Bläuung der Guajaktinctur als auch die Bräunung der gelösten Pyrogallussäure verursache.

Wenn nun aber das Platin die Fähigkeit besitzt, dem $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides die chemische Wirksamkeit des ozonisirten Sauerstoffes zu ertheilen, d. h. dieses $\oplus$ in $\ominus$ umzukehren, so muss nothwendiger Weise dem genannten Metalle auch das Vermögen zukommen, $\text{HO} + \oplus$ gerade so in Wasser und neutralen Sauerstoff umzusetzen, wie diess meinen Versuchen gemäss das freie Ozon und die Ozonide z. B. das Bleisuperoxid, die Uebermangansäure u. s. w. thun; denn da das mit dem Platin in Berührung tretende $\oplus$ eines Wasserstoffsuperoxidtheilchens in $\ominus$ umgekehrt wird, so muss letzteres auch sofort mit dem $\oplus$ des nächst an- grenzenden und vom Metall abgelegenen HO_2 -theilchens zu O sich ausgleichen, welches als solches nicht länger mit HO verbunden bleiben kann und seiner Gasförmigkeit halber aus der Flüssigkeit treten muss. Da das freie $\ominus$ mit dem Platin sich nicht unmittelbar verbindet, so begreift sich leicht, dass das Metall, während es in der angegebenen Weise die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxides bewerk- stelltigt, keine Oxidation erleidet und somit stofflich unver- ändert bleibt.

Wie oben erwähnt, besitzen gleich dem Platin auch die Blutkörperchen in einem ausgezeichnetem Grade die Fähig- keit, die farblose HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen, wie

ihnen auch nach meinen Versuchen das Vermögen zukommt, die farblose HO_2 -haltige Lösung der Pyrogallussäure zu bräunen, aus welchen Thatsachen ich wieder schliesse, dass, wie das Platin so auch die Blutkörperchen befähigt seien, das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren, und da desshalb die Blutkörperchen nach Art dieses Metalles HO_2 ebenfalls in Wasser und neutralen Sauerstoff umsetzen, so muss ich selbstverständlich diesen Vorgang gerade so erklären, wie die durch das Platin bewirkte Zersetzung des gleichen Superoxides.

Zwischen dem Metall und den Blutkörperchen besteht jedoch der grosse Unterschied, dass jenes gegen $\ominus$ gleichgültig sich verhält, diese dagegen so leicht durch den ozonisirten Sauerstoff zerstört werden, wesshalb es auch nicht auffallen kann, dass die Blutkörperchen, während sie das Wasserstoffsuperoxid zerlegen, eine chemische Veränderung erleiden, worüber man sich um so weniger zu verwundern hat, als diese Blutkörperchen durch ihr Vermögen, das $\oplus$ von HO_2 in $\ominus$ umzukehren, ausser ihrer eigenen Oxidation auch noch diejenige anderer vorhandenen organischen Materien z. B. des Guajakharzes und der Pyrogallussäure veranlassen können. Dass im thierischen Organismus Blutkörperchen fortwährend sich bilden und wieder verschwinden, ist wohl bekannt und dass die Zerstörung derselben zunächst durch Oxidation bewerkstelligt werde, halte ich für höchst wahrscheinlich. Bildet sich nun meiner Annahme gemäss bei der Respiration im Blute fortwährend Wasserstoffsuperoxid, so müssen durch dasselbe die Blutkörperchen gerade so wie durch das künstlich gebildete HO_2 verändert werden. Mit andern Worten: die Blutkörperchen, in dem sie das $\oplus$ des im Blut entstehenden Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ überführen, bewirken zunächst ihre eigene Oxidation und dadurch ihre Umwandlung in ein anderes Albuminat (Faserstoff?), hiemit wohl ihre wichtigste physiologische Bestimmung

erfüllend. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass unter Mitwirkung der Blutkörperchen auch noch anderweitige Oxidationen verursacht werden, wie z. B. diejenige des Eiweisses, mancher Gewebe u. s. w.; denn wenn die besagten Körperchen das $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides bestimmen können, oxidirende Wirkungen auf das Guajakharz und die Pyrogallussäure hervorzubringen, so ist kaum anzunehmen, dass diese Substanzen die einzigen organischen Materien seien, welche unter den erwähnten Umständen eine solche Veränderung erleiden. Und noch auf eine dritte Weise könnten die Blutkörperchen wirken. Würde nämlich nicht alles $\oplus$ des im Blute vorhandenen Wasserstoffsuperoxides, welches sie in $\ominus$ umkehren, zu ihrer eigenen Oxidation und derjenigen anderer organischen Gebilde aufgebraucht werden, so vermöchte der etwaige Rest dieses $\ominus$ mit dem $\oplus$ des noch unveränderten HO_2 zu O sich auszugleichen, das nun seinerseits wieder wie der ursprünglich eingeathmete neutrale Sauerstoff in $\oplus$ und $\ominus$ übergeführt und dadurch für Oxidationszwecke nutzbar gemacht würde. Da aber die Menge des in einer gegebenen Zeit und an einem bestimmten Ort im Organismus gebildeten Wasserstoffsuperoxides klein sein dürfte im Verhältniss zu der Menge der daselbst vorhandenen Blutkörperchen, so möchte wohl eine solche Ausgleichung zwischen $\oplus$ und $\ominus$ entweder gar nicht oder durch nur in einem geringen Maasse im Organismus stattfinden.

Wenn ich nun obigen Auseinandersetzungen zufolge die im Thierkörper Platz greifenden Oxidationen auf die Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffs in $\oplus$ und $\ominus$ zurückführe, so fragt es sich, durch welche Bestandtheile des Blutes diese Wirkung hervorgebracht werde. In meiner Abhandlung „Ueber die Bildung des Wasserstoffsuperoxides bei höhern Temperaturen“ und anderwärts habe ich bemerkt, dass die wesentlichste Bedingung der chemischen Polarisation des neutralen Sauerstoffs die Anwesenheit zweier Materien

sei, wovon die eine gern mit $\oplus$, die andere mit $\ominus$ eine Verbindung eingehe. Wie nun so viele meiner neuern Versuche gezeigt haben, ist das Wasser diejenige Substanz, welche sich ganz besonders durch ihre grosse Neigung auszeichnet, unmittelbar mit $\oplus$ zu Wasserstoffsuperoxid sich zu verbinden, während es erfahrungsgemäss sehr viel unorganische und organische Materien gibt, welche schon in der Kälte gierig $\ominus$ aufnehmen und dadurch oxidirt werden, woher es nach meinem Dafürhalten eben kommt, dass eine nicht geringe Zahl dieser Materien bei Anwesenheit von Wasser scheinbar durch den neutralen Sauerstoff selbst bei gewöhnlicher Temperatur und unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxid eine Oxidation erleiden.

Wie bereits erwähnt worden, gehören die hauptsächlichsten organischen Bestandtheile des Blutes: das Eiweiss, der Faserstoff und die Blutkörperchen zu denjenigen Materien, welche das künstlich erzeugte $\ominus$ mehr oder minder gierig aufnehmen, und da es im Blute auch an Wasser nicht fehlt, so sind somit in jener Flüssigkeit alle Hauptbedingungen für die Ueberführung des mit ihr in Berührung tretenden neutralen Sauerstoffs in $\oplus$ und $\ominus$ erfüllt. Weil nach meinen Versuchen aber die Blutkörperchen $\ominus$ ungleich gieriger aufnehmen und dadurch rascher oxidirt werden als das Eiweiss und der Faserstoff, so bin ich auch geneigt, dieselben als denjenigen Blutbestandtheil zu betrachten, welcher in Verbindung mit dem Wasser, das so bereitwillig mit $\oplus$ sich vergesellschaftet, vorzugsweise die besagte Ueberführung des eingeathmeten neutralen Sauerstoffes in $\oplus$ und $\ominus$ bewerkstelligt.

Vor vielen Jahren schon habe ich den in der atmosphärischen Luft langsam verbrennenden Phosphor einem athmenden Thiere verglichen, mit Bezug nämlich auf die Veränderungen, welche bei diesen Vorgängen der dabei theiligte Sauerstoff erleidet, und die Ergebnisse meiner

neuesten Untersuchungen über die in wasserhaltiger Luft stattfindenden Oxidationen unorganischer und organischer Materien haben mich in dieser alten Ansicht nur bestärken können. Der Phosphor wird bekanntlich durch den ozonisirten Sauerstoff schon bei niedrigen Temperaturen auf das Lebhafteste oxidirt, während O als solches unter diesen Umständen mit jenem Körper sich nicht zu verbinden vermag. Oder um dieses Verhalten in der gewöhnlichen chemischen Sprache zu bezeichnen: es zeigt der Phosphor eine grosse Verwandtschaft zu dem ozonisirten, — keine aber zu dem gewöhnlichen Sauerstoff. Das Wasser, ebenfalls gegen O als solches chemisch gleichgültig, zeichnet sich dagegen durch seine grosse Neigung aus, mit $\oplus$ Wasserstoffsuperoxid zu bilden, wesshalb dasselbe im Verein mit dem $\ominus$ -gierigen Phosphor den neutralen Sauerstoff in $\oplus$ und $\ominus$ überführt, oder wenn man lieber will spaltet, in Folge dessen Ersteres zu dem Wasser tritt, um Wasserstoffsuperoxid zu erzeugen und $\ominus$ zum Phosphor, um PO_3 und PO_5 zu bilden, wobei bekanntlich auch einiges Ozon frei auftritt. Was die polarisirende Wirksamkeit der oxidirbaren Bestandtheile des Blutes und namentlich der Blutkörperchen betrifft, so dürfen diese Materien daher dem Phosphor verglichen werden, und dass ich das Wasser im Blute die gleiche Rolle spielen lasse, welche ich jener Flüssigkeit bei der langsamen Verbrennung des Phosphors anweise, versteht sich von selbst. Würden nun der letztgenannte Körper oder dessen Säuren in merklichem Grade das Vermögen besitzen, das $\oplus$ des während der langsamen Verbrennung des Phosphors gebildeten Wasserstoffsuperoxides in $\ominus$ umzukehren, wie ein solches dem Platin und den Blutkörperchen zukommt, so vermöchten wir, wie leicht einzusehen, in dem den langsam verbrennenden Phosphor umspülenden Wasser eben so wenig als im Blute HO_2 aufzufinden. Sollte es im thierischen Organismus ausser den Blutkörperchen auch noch andere Gebilde, namentlich Ge-

webe geben, die nach Art des Platins auf das Wasserstoff-superoxid einwirken, was ich für höchst wahrscheinlich halte, so würde gemäss der obigen Auseinandersetzungen hieraus folgen, dass derartige Gebilde auch die gleichen chemisch-physiologischen Wirkungen hervorzubringen vermöchten, welche ich den Blutkörperchen beimesse und dass somit nicht bloss im Blute, sondern auch noch in und an andern Theilen des Thierkörpers Oxidationen stattfinden müssen, eine Annahme, zu welcher bekanntlich schon anderweitige Thatsachen berechtigen.

Da es mir daran liegt, namentlich die Physiologen durch möglichst viele Thatsachen von der Richtigkeit meiner Annahme zu überzeugen, dass ein wesentlicher Theil der physiologischen Wirksamkeit der Blutkörperchen auf ihrem Vermögen beruhe, dem $\oplus$ des Wasserstoffsuperoxides die oxidirenden Eigenschaften des Ozons zu ertheilen, oder wie ich diess kürzer auszudrücken pflege: $\oplus$ in $\ominus$ umzukehren, so soll zum Schlusse noch an einige von mir schon früher ermittelte Thatsachen erinnert werden, von welchen ich glaube, dass auch sie zu Gunsten der besagten Annahme sprechen.

Lässt man einige Tropfen Bleiessigs in verhältnissmässig viel Wasserstoffsuperoxid fallen, so entsteht erst Bleisuperoxid, welches aber unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 und zwar so einwirkt, dass, indem es selbst zu PbO desoxidirt wird, auch HO_2 die gleiche Reduction erleidet, was selbstverständlich unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases geschieht. Da für mich das Bleisuperoxid $= \text{PbO} + \oplus$ und das Wasserstoffsuperoxyd $= \text{HO} + \oplus$ ist, so nehme ich an, dass unter den erwähnten Umständen das $\oplus$ eines Theiles des vorhandenen HO_2 in $\ominus$ übergeführt werde, welches zunächst mit einem Theile der Basis des Bleisalzes Bleisuperoxid bildet. Da aber letzteres als Ozonid mit dem antozonidischen Wasserstoffsuperoxid nicht in Berührung stehen kann, ohne dass

die in ihnen enthaltenen entgegengesetzt-thätigen Sauerstoff-modificationen zu O sich ausgleichen, so müssen die beiden Superoxide sich gegenseitig zu PbO und HO reduciren. Vermag aber der Bleiessig das Θ des Wasserstoffsuperoxides in Θ umzukehren, so folgt von selbst, dass der gleiche Bleiessig auch die Bläuung der HO₂-haltigen Guajaktinctur verursacht, was erfahrungsgemäss geschieht.

Dass das freie Θ oder auch die Ozonide z. B. $\text{PbO} + \text{O}$, $\text{Mn}_2 \text{O}_2 + 5 \Theta$ u. s. w. das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau rasch zu Isatin oxidiren, ist eine wohl bekannte Thatsache, wie wir andererseits auch wissen, dass die Indigotinctur von $\text{HO} + \Theta$ nur äusserst langsam zerstört wird. Fügt man aber dem indigohaltigen Wasserstoffsuperoxid kleine Mengen Bleiessigs zu, so wird das Gemisch augenblicklich entbläut. Sehr stark verdünntes Wasserstoffsuperoxid ist unfähig für sich allein den Jodkaliumkleister zu bläuen, während der freie ozonisirte Sauerstoff oder die Ozonide wie z. B. das Bleisuperoxid, die Uebermangansäure u. s. w. diese Wirkung unverweilt und in augenfälligster Weise hervorbringen. Lässt man in farblosen HO₂-haltigen Jodkaliumkleister auch nur einen Tropfen Bleiessigs fallen, so bläut sich das Gemisch sofort auf das Tiefste, wesshalb auch der besagte Kleister in Verbindung mit der Lösung des basisch essigsauren Bleioxides eines der empfindlichsten Reagentien auf das Wasserstoffsuperoxid ist.

Vermischt man die Lösung eines Eisenoxidulsalzes mit einer hinreichenden Menge Wasserstoffsuperoxides, so wird die Basis des Salzes sofort in Oxid übergeführt, von dem ein Theil als basisches Salz niederfällt. Da nun meinen Erfahrungen gemäss, die Eisenoxidsalze zahlreiche Oxidationswirkungen hervorbringen, welche nur durch das freie Θ oder die Ozonide verursacht werden, wie z. B. die Bläuung der Guajaktinctur, überdiess auch noch das Wasserstoffsuperoxid unter geeigneten Umständen das Eisenoxid zu Oxidul zu

reduciren vermag, wie diess geschieht bei der Einwirkung von HO_2 auf die gemischte Lösung irgend eines Eisenoxidsalzes und des Kaliumeisencyanides unter Entbindung gewöhnlichen Sauerstoffgases und Fällung von Berlinerblau, so schliesse ich aus allen diesen Thatsachen, dass das dritte Sauerstoff-äquivalent des Eisenoxides Θ sei und folglich auch, dass das selbst an eine Säure gebundene Eisenoxidul das Θ des Wasserstoffsuperoxides in Θ umzukehren vermöge. Die Richtigkeit dieses Schlusses wird nach meinem Dafürhalten auch noch dadurch bewiesen, dass die HO_2 -haltige Guajaktinctur oder der HO_2 -haltige Jodkaliumkleister durch kleinste Mengen gelösten Eisenvitrioles augenblicklich gebläut wird, wie auch das mittelst Indigotinctur gebläute Wasserstoffsuperoxid unter der Mitwirkung der gleichen Salzlösung unverweilt sich entfärbt.

Vergleicht man nun die beschriebenen Wirkungen des Bleiessigs und der Eisenoxidulsalze mit denjenigen, welche unter gleichen Umständen die Blutkörperchen hervorbringen, so springt die Uebereinstimmung zwischen denselben von selbst in die Augen und nachträglich will ich noch beifügen, dass auch die Blutkörperchen ähnlich den Eisenoxidulsalzen auf die HO_2 -haltige Indigotinctur wie auf den HO_2 -haltigen Jodkaliumkleister einwirken.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ich die voranstehende Arbeit hauptsächlich in der Absicht veröffentliche, die Physiologen für einen Gegenstand zu interessiren, der meines Bedünkens ihnen von einiger Bedeutung sein muss und den ein blosser Chemiker ohne ihre Mitwirkung nicht viel weiter führen kann, schon aus dem einfachen Grunde, weil ihm die für derartige Forschungen nothwendigen physiologischen Kenntnisse fehlen, in welchem Falle zu sein, ich aufrichtig bekennen will.