

Chem. 4^{te}. 30-9^{te}

B e i t r ä g e

zur

nähern Kenntniss des Sauerstoffes.

Von

C. F. Schoenbein.

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

München 1858.

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

in Commission bei G. Franz.

B e i t r ä g e
zur
näheren Kenntniss des Sauerstoffes.

Von
C. F. Schoenbein.

I.

Ueber den Einfluss des Bittermandelöles auf die chemische Thätigkeit des gewöhnlichen Sauerstoffes.

In meiner letzten Abhandlung über das Bittermandelöl habe ich gezeigt, dass dieser Substanz in einem ausgezeichneten Grade das Vermögen zukomme, unter dem Einflusse des Lichtes den gewöhnlichen Sauerstoff zu Oxydationswirkungen zu bestimmen, welche nur der ozonisirte Sauerstoff hervorbringen kann, wie z. B. die Abscheidung des Jodes aus dem Jodkalium, die Bläuung der Guajaktinctur, die Zerstörung der Indigolösung u. s. w.

Ich glaubte daher schon aus diesen wenigen Thatsachen den Schluss ziehen zu dürfen, dass wie die Electricität und der Phosphor, so auch das Bittermandelöl das Vermögen besitze, unter Mitwirkung des Lichtes den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren, und der theoretischen Wichtigkeit halber, welche sich mir an eine solche Wirksamkeit jener Substanz zu knüpfen scheint, fand ich mich veranlasst, den Gegenstand experimentell weiter zu verfolgen.

Die zu diesem Behufe von mir angestellten Versuche haben zur Auffindung einer Reihe neuer Thatsachen geführt, welche es nach meinem Dafürhalten ausser Zweifel stellen, dass das Bittermandelöl den gewöhnlichen Sauerstoff nach Art des Phosphors ozonisire, und da ich Werth darauf lege, dass die Akademie Kenntniss von den Ergebnissen dieser Untersuchungen erhalte, sei es mir gestattet, ihr dieselben in gedrängter Kürze vorzulegen.

Oxydation metallischer Elemente.

1. *Arsen.* Meine früheren Versuche haben gezeigt, dass dieses Metall von dem ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte rasch zu Arsensäure oxydirt wird, während bekanntlich der gewöhnliche Sauerstoff eine solche Wirkung nicht hervorbringt. Aus diesem Verhalten von O zu As erklärt sich die Thatsache, dass Arsenflecken, vor einen durch gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärische Luft gehenden electrischen Büschel gehalten, oder in stark ozonisirte Luft gebracht, schnell verschwinden unter Zurücklassung einer stark sauer reagirenden Substanz.

Lässt man auf einen mit Hilfe der Marsh'schen Methode um eine Glasröhre gelegten Arsenring einen Tropfen Bittermandelöles fallen, und dreht man die wagrecht gehaltene Röhre um ihre Achse so, dass das Oel den Metallring beständig unfließt, so wird letzterer rasch verschwinden, falls man diese Operation in beleuchteter atmosphärischer Luft vornimmt. Ist ein solcher Ring sehr dünn, aber doch noch stark metallisch glänzend, und setzt man denselben in der vorhin erwähnten Weise der Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichtes aus, so wird er schon nach 5—10 Sekunden verschwunden seyn. Der auf der Röhre bleibende Rückstand ist ein Gemeng von Arsensäure und Benzoesäure, wesshalb er auch feuchtes Lakmuspapier auf das Stärkste röthet.

Kaum werde ich ausdrücklich zu bemerken brauchen, dass unter

sonst ganz gleichen Umständen dieses Ergebniss bei völlig ausgeschloss-
senem Lichte nicht erhalten wird.

2. *Antimon*. Nach meinen Erfahrungen oxydirt der ozonisirte Sauer-
stoff dieses Metall ungleich langsamer als das Arsen, so dass Antimon-
flecken ihren Glanz Tage lang in einer ozonisirten Luft behalten, worin
gleich dicke Arsenflecken schon in wenigen Minuten zu Arsensäure
oxydirt werden und daher verschwinden.

Behandelt man, um Glasröhren gelegt, selbst noch so dünne Anti-
monringe ganz so, wie vorhin beim Arsen erwähnt worden, so bleiben
sie anscheinend gänzlich unverändert, wie lange sie auch der Einwir-
kung des unter dem Einflusse des Bittermandelöles und des Sonnenlich-
tes gestellten atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden mögen.

Dieser zwischen den beiden sich sonst so ähnlichen Metallen be-
stehende grosse Unterschied des Verhaltens kann daher auch dazu dienen,
mittelst Bittermandelöles das Arsen leicht und rasch von dem Antimon
zu unterscheiden, zu welchem Behufe man einen Tropfen der genannten
Flüssigkeit auf den zu prüfenden Metallflecken fallen lässt, und so ver-
fährt, wie vorhin angegeben worden.

Verschwindet der dünne Flecken nach wenigen Sekunden, oder bei
grösserer Dicke nach einigen Minuten, so hat man es mit Arsen zu
thun, bleibt er aber unter diesen Umständen unverändert, so rührt der-
selbe von Antimon her.

3. *Cadmium*. Obwohl das Cadmium zu den oxydirbarern Metallen
gehört, so wird es doch bei gewöhnlicher Temperatur weder von dem
reinen noch atmosphärischen Sauerstoff merklich angegriffen, während
der ozonisirte Sauerstoff dasselbe schon in der Kälte leicht oxydirt. Wie
O wirkt auch der unter dem Einflusse des Lichtes und Bittermandelöles

stehende gewöhnliche Sauerstoff auf das Metall ein, welches unter diesen Umständen in Oxyd übergeführt wird, das mit der gleichzeitig gebildeten Benzoessäure sich zu einem Salze verbindet.

Um in einfachster Weise von der raschen Oxydation dieses Metalles sich zu überzeugen, lasse man einen Tropfen Bittermandelöles auf ein zylindrisches Cadmiumstäbchen von rein metallischer Oberfläche fallen, und drehe dasselbe, wagrecht gehalten, in der besonnenen Luft einige Minuten lang um seine Achse. Unter diesen Umständen bildet sich schon so viel benzoesaures Cadmiumoxyd auf dem beölten Theile des Stäbchens, dass derselbe, mit wässrigem Schwefelwasserstoff übergossen, stark gelb sich färbt in Folge der Bildung von Schwefelcadmium.

4. *Blei.* Gemäss meinen früheren Versuchen wird dieses Metall bei gewöhnlicher Temperatur durch ozonisirten Sauerstoff in Superoxyd übergeführt, während der gewöhnliche Sauerstoff in der Kälte gegen das Blei vollkommen gleichgültig sich verhält.

Lässt man auf Bleiblech von reiner Oberfläche einige Tropfen Bittermandelöles in unmittelbar von der Sonne beleuchteten Luft auch nur eine Minute lang rasch hin- und herfliessen, und giesst man dann wässrigen Schwefelwasserstoff auf die beölten Stellen, so werden dieselben von dem entstandenen Schwefelblei augenblicklich stark schwarzbraun gefärbt. Natürlich bildet sich unter diesen Umständen ebenfalls ein Benzoat, weil neben dem Blei auch der Benzoylwasserstoff zu Benzoessäure sich oxydirt, und kein Bleisuperoxyd entstehen kann, insofern letzteres, mit dem Bittermandelöl vermengt, nach meinen Beobachtungen sich allmählig in benzoesaures Bleioxyd umsetzt.

5. *Kupfer.* Kaum ist nöthig, zu bemerken, dass ozonisirter Sauerstoff das Kupfer schon in der Kälte oxydirt, was bekanntlich der

gewöhnliche nicht thut. Anders ist das Verhalten dieses Stoffes bei Anwesenheit des Bittermandelöles und des Lichtes.

Lässt man bei lebhaftem Sonnenschein auf einem blanken Kupferblech einige Tropfen dieser Flüssigkeit hin- und herlaufen, so färbt sich dieselbe rasch blaugrün und erstarrt zu einer gleichgefärbten krystallinischen Masse, welche ein Gemeng von Kupferbenzoat und Benzoesäure ist. In völliger Dunkelheit zeigt sich diese Reaction kaum, aber schon merklich im zerstreuten — und natürlich am raschesten im unmittelbaren Sonnenlichte.

6. *Silber*. Bekanntlich wird dieses Metall vom gewöhnlichen Sauerstoff weder in der Kälte noch bei erhöhter Temperatur auch nur spurenweise oxydirt, während es nach meinen Versuchen durch den ozonisirten Sauerstoff schon in der Kälte ziemlich rasch in Superoxyd verwandelt wird.

Unter dem verdoppelten Einflusse des Bittermandelöles und Sonnenlichtes vermag aber auch der gewöhnliche Sauerstoff das Silber ziemlich rasch zu oxydiren, wie aus folgenden Angaben erhellen wird. Behandelt man ein polirtes Stück Bleches von chemisch reinem Silber gerade so, wie vorhin beim Kupfer erwähnt worden, so werden die mit Bittermandelöl benetzten Stellen des Metalles schon nach einer halben Minute durch wässrigen Schwefelwasserstoff sich deutlich bräunen in Folge des aus dem Silberbenzoate entstandenen Schwefelmetalles, und bewegt man im Sonnenlichte das Oel einige Minuten lang auf der Silberfläche hin und her, so wird letztere beim Uebergiessen mit wässriger Schwefelwasserstoffsäure sehr stark braun gefärbt. Nach kurzer Zeit erstarrt das Oel in der besonneten Luft zu einer weissen krystallinischen Masse, die aus Silberbenzoat und Benzoesäure besteht; und da bekanntlich jenes Salz im Sonnenlichte sich bräunt, so nimmt in demselben

auch die besagte krystallinische Masse eine braune Färbung an. Dass unter den erwähnten Umständen kein Silbersuperoxyd sich bildet, hat den gleichen Grund, wesshalb bei Anwendung von Blei unter denselben Verhältnissen nicht das Superoxyd dieses Metalles entsteht.

Gold und Platin lassen sich nach meinen Erfahrungen durch den ozonisirten Sauerstoff nicht oxydiren, und ebenso wenig werden diese Metalle von dem unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Sonnenlichtes gestellten gewöhnlichen Sauerstoff angegriffen.

Oxydation geschwefelter Metalle.

Wie ich bereits vor Jahren dargethan, verwandelt der ozonisirte Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Anzahl von Schwefelmetallen in Sulfate, und am raschesten erleidet das Schwefelblei und Schwefelkupfer diese Oxydation, wie man daraus ersieht, dass die mittelst der genannten Schwefelmetalle gebräunten Papierstreifen in stark ozonisirter Luft schnell gebleicht werden, was in gewöhnlichem Sauerstoffe nicht geschieht.

Solche gebräunte Streifen verfertigt man sich am besten mittelst ungeleimten Postpapieres, das man in verdünnte Lösungen eines Blei- oder Kupfersalzes taucht und, nachdem es völlig trocken geworden, einige Augenblicke in ein mit Schwefelwasserstoffgas beladene Glasglocke einführt. So zubereitete Papiere dienen auch dazu, die oxydierende Wirkung, welche der unter dem Einflusse des Bittermandelöles und Lichtes stehende gewöhnliche Sauerstoff auf die besagten Schwefelmetalle hervorbringt, in bequemster Weise augenfällig zu machen.

Durch Schwefelblei oder Schwefelkupfer mässig stark gebräuntes Papier mit Bittermandelöl getränkt, bleicht sich schon in stark zerstreutem Lichte an der Luft in wenigen Minuten vollkommen aus, und in unmittelbarem Sonnenlichte natürlich noch viel schneller.

Schliesslich erwähne ich noch eines bemerkenswerthen Falles von rascher Oxydation, welche der unter dem Berührungseinflusse des Bittermandelöles gestellte gewöhnliche Sauerstoff gerade so hervorbringt, wie diess der ozonisirte Sauerstoff thut.

Letzterer wird nach meinen Erfahrungen augenblicklich von einem gelösten Eisenoxydulsalz aufgenommen, indem die Basis desselben in Oxyd übergeführt wird, wie schon daraus erhellt, dass aus einer solchen Lösung sofort ein basisches Oxydsalz sich abscheidet.

Schüttelt man eine Lösung reinen schwefelsauren Eisenoxydules mit Bittermandelöl und gewöhnlichem Sauerstoff im Sonnenlichte zusammen, so erzeugen sich rasch merkliche Mengen eines solchen rothbraunen Salzes, wie diess auch beim Zusammenschütteln der gleichen Eisensalzlösung mit ozonisirtem Terpentinöl geschieht.

Aus den voranstehenden Angaben erhellt somit, dass unter dem gleichzeitigen Einflusse des Bittermandelöles und des Lichtes der gewöhnliche Sauerstoff eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche derselbe unter sonst gleichen Umständen für sich allein entweder gar nicht oder doch ungleich langsamer (wie z. B. bei dem Schwefelblei) zu bewerkstelligen vermöchte, die aber der ozonisirte Sauerstoff ohne weitere Vermittlung rasch zu Stande bringt.

Wir dürfen desshalb auch, wie mir scheint, aus den oben erwähnten Thatsachen den Schluss ziehen, dass der gewöhnliche Sauerstoff Zuständlich durch das Bittermandelöl und Licht gerade so wie durch Phosphor oder Electricität verändert, d. h. allotropisirt wird.

Dass die Zahl der Materien, welche nach Art des Phosphors entweder schon für sich allein oder unter Beihülfe des Lichtes den unthätigen Sauerstoff in seine thätige Form überführen, täglich wächst und unter denselben so viele organische Substanzen sich befinden, ist ein

Umstand, welcher gewiss alle Beachtung verdient, und ich gebe mich gerne der Hoffnung hin, dass die Ermittlung der so augenfälligen Wirksamkeit des Bittermandelöles Einiges dazu beitragen werde, die Aufmerksamkeit der wissenschaftlichen Chemiker auf ein Forschungsgebiet hinzulenken, auf welchem nach meinem Dafürhalten früher oder später Thatsachen von der grössten Bedeutung für die theoretische Chemie werden aufgefunden werden.

II.

Ueber die Bildung des Bleisuperoxydes aus basisch essigsaurem Bleioxyd mittelst Wasserstoffsuperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles.

Gewöhnliches Sauerstoffgas verhält sich gegen den Bleiessig völlig gleichgültig; denn wie lange man auch dasselbe durch diese Salzlösung strömen lässt, so scheidet sich aus ihr doch keine Spur von Mennige oder Bleisuperoxyd aus.

Anders der ozonisirte Sauerstoff, welcher nach meinen Versuchen das basische Salz in Bleizucker überführt dadurch, dass O einen Theil der in Bleiessig enthaltenen Basis zu Bleisuperoxyd oxydirt, wie schon aus der einfachen Thatsache erhellt, dass mit Bleiessig getränkte Papierstreifen in stark ozonisirter Luft allmählig auf das Tiefste sich bräunen, welche Färbung von Bleisuperoxyd herrührt.

Das anfänglich unter diesen Umständen sich bildende Superoxyd scheidet sich jedoch nicht rein ab, sondern reisst aus dem Bleiessig basisches Oxyd mit sich fort, so dass der zuerst erscheinende Niederschlag strohgelb aussieht, welcher jedoch bei fortgehender Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes pomeranzengelb und zuletzt tiefbraun wird.

Ganz den gleichen Farbenwechsel zeigen natürlich auch die der Einwirkung des ozonisirten Sauerstoffes ausgesetzten, mit Bleiessig ge-

tränkten Papierstreifen, welche anfänglich blassgelb, dann orangefarben und zuletzt rothbraun werden.

Hieraus erhellt, dass auch das mit dem Superoxyd aus dem Bleiessig tretende basische Oxyd zu PbO_2 oxydirt wird, und in der That haben meine Versuche gezeigt, dass reines Bleioxydhydrat durch ozonisirten Sauerstoff sich in Bleisuperoxyd überführen lässt, wie man sich hievon bequem überzeugen kann, wenn man mit Bleioxydhydrat behaftete Papierstreifen in stark ozonisirter Luft aufhängt, unter welchen Umständen dieselben sich erst hellgelb, dann orange und endlich braun färben.

Ich will hier noch beifügen, dass der durch ozonisirten Sauerstoff aus Bleiessig gefällte Niederschlag, so lange er noch pomeranzengelb erscheint, in starker Essigsäure löslich ist, ähnlich der Mennige und damit wie diese eine eminent oxydirende Flüssigkeit liefert, aus welcher sich allmählig Bleisuperoxyd ausscheidet (siehe meine Abhandlung: Ueber metallische Superoxyde).

Bildung des Bleisuperoxydes mittelst Wasserstoffsuperoxydes.

Da ich das Wasserstoffsuperoxyd für $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ und das Bleisuperoxyd für $\text{PbO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ ansehe, so hielt ich es für möglich, dass wie freies $\overset{\circ}{\text{O}}$ so auch $\text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ mit Bleiessig Bleisuperoxyd erzeugen könne, und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist.

Lässt man in verdünntes (mittelst BaO_2 und Fluorsiliciumwasserstoffsäure bereitetes) Wasserstoffsuperoxyd einige Tropfen Bleiessigs fallen, so entsteht sofort ein braungelber Niederschlag, welcher ein Gemeng von Bleisuperoxyd und basischem Oxyd ist. Dieser Niederschlag entfärbt sich jedoch bald wieder von selbst unter Gasentwicklung, woraus erhellt, dass HO_2 einen Theil seines Sauerstoffes auf das Oxyd des Bleisalzes überträgt, um PbO_2 zu bilden, welches ebenfalls aus dem Blei-

essig einiges Oxyd fortreisst, dass aber PbO_2 unmittelbar nach seiner Bildung zersetzend auf das noch vorhandene HO_2 einwirkt und dabei selbst wieder zu Bleioxyd reducirt wird, wie eine solche Zersetzung bekanntlich auch statt findet, wenn reines PbO_2 mit HO_2 in Berührung gesetzt wird.

Bildung des Bleisuperoxydes mittelst ozonisirten Terpentinöles.

Schon vor Jahren zeigte ich, dass die Camphenöle das Vermögen besitzen, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren und mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solchem sich zu vergesellschaften, wodurch sie zu kräftig oxydirenden Agentien werden.

Da dem Terpentinöl diese merkwürdige Eigenschaft in einem besonders ausgezeichneten Grade zukommt, so eignet sich dasselbe in seinem ozonisirten Zustand auch am besten zur Anstellung von Oxydationsversuchen.

In einer der Akademie unlängst vorgelegten Abhandlung ist bereits erwähnt worden, dass rücksichtlich seiner chemischen Wirkungsweise das ozonisirte Terpentinöl dem Wasserstoffsuperoxyd gleiche, dass z. B. Jenes wie Dieses nur unter dem Berührungseinflusse der Blutkörperchen die Guajaktinctur bläue u. s. w. Nachstehende Angaben werden zeigen, dass auch noch in anderweitigen Beziehungen die beiden $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Flüssigkeiten einander sehr ähnlich sich verhalten.

Zunächst will ich bemerken, dass es mir in neuester Zeit gelungen ist, das Terpentinöl so stark zu ozonisiren, dass es nicht weniger als 5,2 % activen Sauerstoffes enthält, ein Grad von $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Beladung, welchen ich früher nie erreichte, und ich will beifügen, dass dieser Sauerstoffgehalt mittelst Indigotinctur bestimmt wurde, die so titirt ist, dass 10 Gramme derselben durch ein Milligramm ozonisirten Sauerstoffes völlig

entbläut werden. Ein Gramm besagten Terpentinsöles vermochte daher 520 Gramme meiner Indigolösung zu zerstören, während ein Gramm des am stärksten ozonisirten Oeles, welches ich bis dahin erhalten hatte, nur 250 Gramme der titrirten Tinctur entfärbte *).

Schüttelt man ozonisirtes Terpentinöl von etwa 2% $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehalt mit Bleiessig lebhaft zusammen, so färbt sich das Gemeng bald zitronengelb und bei fortgesetztem Schütteln rothgelb, welche Färbung von ausgeschiedenem Bleisuperoxyd und Bleioxyd herrührt. Wird das so behandelte Terpentinöl durch Papier geseiht, so läuft es braunroth und vollkommen klar durch das Filtrum und bleibt auf diesem eine röthlichgelb gefärbte Materie zurück, welche im Wesentlichen ein Gemeng von PbO_2 und PbO ist. Aus dem gefärbten und filtrirten Terpentinöl setzt

*) Nimmt man das Aequivalent des Terpentinsöles zu 136 ($\text{C}_{20}\text{H}_{36}$) an und würde mit demselben ein Aequivalent $\overset{\circ}{\text{O}}$ als solcher verbunden seyn, so enthalten 100 Theile eines solchen ozonisirten Oeles 5,55 Theile activen Sauerstoffes. Wie man aus obiger Angabe ersieht, hat das von mir ozonisirte Terpentinöl einen Procentgehalt an $\overset{\circ}{\text{O}}$, welcher der eben erwähnten Menge nahe kommt, und da besagtes Oel schon merklich stark harzhaltig, somit ein Gemeng von Colophonium und ozonisirtem Terpentinöl ist, so muss ein Aequivalent des letztern wenigstens ein Aequivalent $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthalten. Sollte sich das Terpentinöl nach Mischungsgewichten mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ verbinden, was nicht unwahrscheinlich ist, so könnte es recht wohl eine Verbindung geben, welche auf ein Aequivalent Oeles zwei Aequivalent $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthielte, d. h. den Elementen und stöchiometrischen Verhältnissen nach ganz so zusammengesetzt wäre, wie der gewöhnliche Campher. Es würden demnach beide Substanzen isomer seyn und chemisch wesentlich dadurch sich unterscheiden, dass die Eine kräftigst oxydirt, die Andere nicht. In einem solchen Falle läge offenbar der nächste Grund der Verschiedenheit der Eigenschaften dieser gleich zusammengesetzten Verbindungen in der Verschiedenheit der Zustände des in ihnen vorhandenen Sauerstoffes.

sich im Laufe von 24 Stunden eine rothgelbe ebenfalls aus PbO_2 und PbO bestehende Substanz ab, in Folge dessen das Terpentinöl beinahe farblos wird.

Kaum bedarf es der ausdrücklichen Bemerkung, dass das vom gelösten Bleisuperoxyd braunroth gefärbte Terpentinöl eine kräftig oxydierende Flüssigkeit ist, welche z. B. die Guajaktinctur und den jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich bläut, wässrige schweflichte und arsenichte Säure zu SO_3 und AsO_5 oxydirt, natürlich unter Bildung eines Bleisulfates und Arseniates, wie auch unter Entfärbung des Oeles.

Wird die aus dem braunrothen Terpentinöl freiwillig ausgeschiedene Materie mittelst Weingeistes von dem anhaftenden Oel und Harz befreit und dann mit reiner verdünnter Salpetersäure behandelt, so erhält man Bleisuperoxyd und Bleinitrat. Dieselbe rothgelbe Substanz löst sich in concentrirter Essigsäure auf, und liefert damit eine Flüssigkeit, welche sich wie die in der gleichen Säure gelöste Mennige verhält, d. h. ausgezeichnete oxydirende Eigenschaften u. s. w. hat.

Aus den angegebenen Thatsachen erhellt, dass der active Sauerstoff des ozonisirten Terpentinöles mit einem Theile der im Bleiessig enthaltenen Basis zu PbO_2 sich verbindet und letzteres ebenfalls etwas PbO aus der Salzlösung mit sich fortreisst, dass also auch in dieser Beziehung das $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltige Terpentinöl dem freien ozonisirten Sauerstoff oder dem Wasserstoffsuperoxyd ähnlich gegen den Bleiessig sich verhält.

Wendet man ein stark ozonisirtes Terpentinöl an, ein solches z. B., welches 5 % $\overset{\circ}{\text{O}}$ enthält, und fügt man ihm verhältnissmässig nur wenig Bleiessig zu, z. B. einige Tropfen auf zwei oder drei Gramme Oeles, so färbt sich das Gemeng gar nicht, wie lange man es auch schütteln mag; bei etwas mehr Bleiessig kommt zwar eine schwache Färbung zum Vorschein, welche aber bald wieder verschwindet. Den Bleiessig

in noch grösserer Menge auf einmal angewendet, z. B. ein Volumen desselben auf zwei Volumina Oeles, erhält man das schon weiter oben erwähnte Ergebniss: starke Färbung des Gemenges u. s. w. In welchem Verhältniss man aber auch die beiden Flüssigkeiten mit einander vermischen mag, nie wird oxydfreies Bleisuperoxyd erhalten, so wenig als diess mit Wasserstoffsuperoxyd möglich ist, eine Thatsache, welche in nachstehenden Angaben ihre Erklärung finden dürfte.

Das ozonisirte Terpentinöl gleich dem Wasserstoffsuperoxyd hat das Vermögen, das Bleisuperoxyd in Oxyd zurückzuführen und, indem es diese Wirkung hervorbringt, wie HO_2 seine oxydirenden Eigenschaften einzubüssen, d. h. seinen activen Sauerstoff zu verlieren und der in dieser Beziehung zwischen den beiden $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Flüssigkeiten bestehende Hauptunterschied zeigt sich nur darin, dass das ozonisirte Terpentinöl langsamer als das Wasserstoffsuperoxyd wirkt.

Wird wenig Bleisuperoxyd mit verhältnissmässig viel ozonisirtem Terpentinöl zusammengebracht, doch so, dass diese Flüssigkeit noch eine deutlich braune Färbung zeigt, so verschwindet letztere beim Schütteln nach und nach unter Bildung von Bleioxyd, was nicht geschieht, wenn man zu diesem Versuche $\overset{\circ}{\text{O}}$ -freies Terpentinöl anwendet, woraus allein schon erhellt, dass es nicht das Oel ist, welches dem PbO_2 einen Theil seines Sauerstoffes entzieht, um sich entweder noch stärker mit $\overset{\circ}{\text{O}}$ zu beladen oder wirklich zu oxydiren. $\overset{\circ}{\text{O}}$ -freies Terpentinöl, welches ich mit $\frac{1}{10}$ PbO_2 24 Stunden unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur zusammenstehen liess, war nicht im Geringsten verändert, und enthielt namentlich keine Spur activen Sauerstoffes, dessen An- oder Abwesenheit so leicht mit Hilfe der Indigotinctur ermittelt werden kann.

Liess ich auf 10 Gramme ozonisirten Terpentinöles, von dem ein

Gramm 300 Gramme meiner titrirten Indigolösung zu zerstören vermocht, also 3 % activen Sauerstoffes enthielt, einen Gramm Bleisuperoxydes unter häufigem Schütteln 24 Stunden lang einwirken, so hatte dieses Oel sein oxydirendes Vermögen beinahe gänzlich verloren, wie aus der Thatsache erhellt, dass dasselbe kaum noch 10 Gramme der besagten Indigotinctur entbläuen konnte, also anstatt 3 % höchstens noch ein Tausendtel activen Sauerstoffes enthielt.

Hieraus ersieht man, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöle vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff verschwindet gerade so, wie unter dem gleichen Einflusse das Wasserstoffsuperoxyd sein oxydirendes Vermögen dadurch einbüsst, dass der active Sauerstoff dieser Verbindung in den unthätigen Zustand zurückgeführt und gasförmig entbunden wird.

Aus Terpentinöl, das 5 % activen Sauerstoffes enthält, mit einigem Bleisuperoxyd in Berührung gesetzt, entwickelt sich unter schwacher Wärmeentbindung eine merkliche Menge von Gas, welches höchst wahrscheinlich Sauerstoff ist, das ich aber noch nicht genauer untersuchen konnte, weil mir nur sehr kleine Mengen des stark ozonisirten Oeles zu Gebot standen. Da ich aber bald über grössere Quantitäten werde verfügen können, so hoffe ich demnächst über die Natur dieses Gases in's Klare zu kommen, wie überhaupt darüber, was aus dem activen Sauerstoff des mit PbO_2 behandelten $\overset{\circ}{\text{O}}$ -haltigen Terpentinöles wird; ob er als O sich entbindet, was ich für das Wahrscheinlichere halte, oder ob er zur Oxydation des Oeles (Harzbildung u. s. w.) dienen muss.

Wie es sich aber auch damit verhalten mag, sicher ist schon jetzt, dass unter dem Berührungseinflusse des Bleisuperoxydes der mit dem Terpentinöl vergesellschaftete ozonisirte Sauerstoff als solcher verschwindet und PbO_2 ebenfalls sein $\overset{\circ}{\text{O}}$ verliert und zu PbO reducirt wird, eine

Thatsache, der ich eine nicht ganz kleine theoretische Bedeutung beizulegen geneigt bin, und welche einen merkwürdigen Fall von katalytischer Thätigkeit zeigt.

Um die mittelst Wasserstoffsuperoxydes und ozonisirten Terpentinöles bewerkstelligte Zurückführung des Bleisuperoxydes in basisches Oxyd auf eine eben so bequeme als augenfällige Weise zu zeigen, bediene ich mich eines Reagenspapieres, in welches zwar kleine Mengen PbO_2 eingeführt sind, das aber doch noch durch diese Substanz deutlich gefärbt ist. Ich bereite mir dasselbe nach folgender Methode: Zwei Raumtheile Terpentinöles von 3 % $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehalt werden mit einem Raumtheile Bleiessigs so lange zusammengeschüttelt, bis das Gemeng rothgelb erscheint; ich filtrire dann das Bleisuperoxyd-haltige und braunroth gefärbte Terpentinöl vom entstandenen gelben Niederschlag ab, tränke mit der Flüssigkeit Streifen Filtrir- oder ungeleimten Postpapieres und lasse diese in einem dunkeln Raume trocknen *).

Uebergiesst man kleine auf Uhrgläser gelegte Stücke dieses gelb gefärbten Papieres mit Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl, so bleichen sie sich vollkommen aus und zwar schneller oder langsamer, je nach der Concentration des angewendeten Wasserstoffsuperoxydes oder dem $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehalt des Terpentinöles.

Nach dem Gesagten versteht es sich von selbst, dass das durch gelöstes Bleisuperoxyd braunroth gefärbte Terpentinöl sich ebenfalls mittelst Wasserstoffsuperoxydes oder stark ozonisirten Terpentinöles entfärben lässt, falls diese Flüssigkeiten in gehöriger Menge dem rothen Oele beigefügt werden.

*) In der beleuchteten atmosphärischen Luft bleicht sich das PbO_2 -haltige Papier ziemlich rasch aus, eine Thatsache, die in einer spätern Abhandlung umständlicher besprochen werden soll.

Die oben erwähnte sonderbare Thatsache, dass ozonisiertes Terpen-
tinöl, mit wenig Bleiessig geschüttelt, sich nicht färbt, d. h. anscheinend
kein PbO_2 erzeugt, hat meinem Dafürhalten nach ganz einfach darin
seinen Grund, dass das unter diesen Umständen gebildete Bleisuperoxyd
durch das vorwaltende stark ozonisierte Terpentinöl eben so schnell
wieder zersetzt als erzeugt wird, wesshalb es das Aussehen hat, als ob
Bleiessig und ozonisiertes Oel nicht auf einander einwirkten.

Dass diess aber dennoch geschieht, ergiebt sich aus der Verminde-
rung des $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehaltes des Terpentinöles. Das Oel, von welchem ein
Gramm 330 Gramme der titrirten Indigolösung zu zerstören vermochte,
entbläuet nur noch 240 Gramme der gleichen Tinctur, nachdem ihm
nach und nach unter fortwährendem Schütteln $\frac{1}{4}$ seines Volumens Blei-
essigs so zugefügt worden war, dass das Gemeng niemals sich gelb
färbt. Hieraus erhellt, dass unter diesen Umständen das Terpentinöl
beinahe ein Procent seines $\overset{\circ}{\text{O}}$ -Gehaltes einbüsste.

Die schon vor Jahren von mir ermittelte Thatsache, dass unter dem
Berührungseinflusse einer Reihe metallischer Oxyde und Superoxyde
schon bei gewöhnlicher Temperatur das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ in O übergeführt werde,
und unter denselben namentlich auch das Bleisuperoxyd durch seine
desozonisirende Wirksamkeit sich auszeichne, liess mich vermuthen, dass
zwischen dem freien ozonisierten Sauerstoff und PbO_2 eine gegenseitige
Wirkung eben so gut, wie zwischen HO_2 und PbO_2 stattfinde, d. h.
dass das freie $\overset{\circ}{\text{O}}$ und das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des Bleisuperoxydes sich wie das $\overset{\circ}{\text{O}}$ von
 HO_2 und PbO_2 sich gegenseitig in O überführen, was die Reduction
von PbO_2 zu PbO zur Folge haben müsste.

Vermöchten wir grössere Mengen freien ozonisierten Sauerstoffes
darzustellen, so wäre nichts leichter, als die Ermittlung der Richtigkeit

dieser Vermuthung. Man liesse freies $\overset{\circ}{\text{O}}$ zum Behufe seiner Desozonisation über Bleisuperoxyd strömen und sähe, ob unter diesen Umständen PbO_2 zu PbO reducirt würde; und wäre diess der Fall, so folgte hieraus, dass wie das Wasserstoffsuperoxyd so auch der freie ozonisirte Sauerstoff das Bleisuperoxydul zu katalysiren, d. h. das $\overset{\circ}{\text{O}}$ dieser Verbindung in O überzuführen vermöchte.

Leider ist es uns dermalen noch nicht möglich, solche Quantitäten freien ozonisirten Sauerstoffes zu erhalten, dass wir damit den angedeuteten Versuch mit der wünschbaren Sicherheit anstellen könnten; ich habe jedoch einen thatsächlichen Grund, der es mir sehr wahrscheinlich macht, dass freies $\overset{\circ}{\text{O}}$, indem es selbst zu O wird, auch das Bleisuperoxyd unter Entbindung von O in basisches Oxyd überführe.

Es ist weiter oben erwähnt worden, dass durch PbO_2 gefärbtes Papier von Wasserstoffsuperoxyd oder ozonisirtem Terpentinöl gebleicht werde in Folge der unter diesen Umständen stattfindenden Ueberführung von PbO_2 in PbO . Wird nun ein derartiges Papier (schwach aber doch noch deutlich gefärbt) in möglichst stark ozonisirter Luft aufgehangen, so bleicht es sich allmählig gerade so vollständig aus, als ob dasselbe mit HO_2 oder ozonisirtem Terpentinöl behandelt worden wäre; aus welcher Thatsache ich zu schliessen geneigt bin, dass das im Papier vorhandene PbO_2 zu PbO reducirt werde.

Die Thatsache, dass der ozonisirte Sauerstoff mit Bleioxydhydrat oder Bleiessig Bleisuperoxyd erzeugt, scheint im Widerspruch zu stehen mit der Vermuthung, gemäss welcher PbO_2 durch ozonisirten Sauerstoff zu PbO reducirt werde. Es tritt jedoch der gleiche Widerspruch auch auf in dem Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes oder ozonisirten Terpentinöles zum Bleiessig und Bleisuperoxyd: die beiden genannten $\overset{\circ}{\text{O}}$ -hal-

tigen Flüssigkeiten oxydiren einen Theil der Basis des Bleiessigs zu Bleisuperoxyd, vermögen aber auch PbO_2 zu PbO zu reduciren.

Derartige scheinbar sich widersprechende Erscheinungen kommen jedoch nicht selten vor, wie z. B. das Verhalten des Eisens zum Wasser und des Eisenoxydes zum Wasserstoff bei höheren Temperaturen. Eisen zersetzt Wasser unter Entbindung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxyd, und Wasserstoff reducirt Eisenoxyd unter Bildung von Wasser.

Die Chemiker pflegen derartige Umkehrungen der Affinitätserscheinungen dem Massenverhältniss der auf einander wirkenden Stoffe zuzuschreiben, eine Ansicht, in deren Erörterung einzutreten, hier nicht am Orte seyn dürfte.

Zu den räthselhaftesten Erscheinungen auf chemischem Gebiete gehört sicherlich die Zersetzung, welche die mit einander in Berührung gesetzten Superoxyde des Wasserstoffes und Bleies oder des Manganes erleiden.

Wie kommt es, muss man fragen, dass unter diesen Umständen der thätige Sauerstoff beider Verbindungen in den unthätigen Zustand übergeführt und eben desshalb in Freiheit gesetzt wird? Wie geschieht es ferner, dass, nach meiner, wie ich glaube, nicht ungegründeten Vermuthung, auch der freie ozonisirte Sauerstoff und das im Bleisuperoxyd vorhandene $\overset{\circ}{\text{O}}$ sich gegenseitig desozonisiren können? Oder, um diese Fragen anders und allgemeiner zu stellen, wie können Desoxydationen durch Sauerstoff bewerkstelliget werden?

Ich fürchte, die heutige theoretische Chemie vermöge es nicht, diese Fragen irgendwie genügend zu beantworten, und es kann desshalb auch mir nicht in den Sinn kommen, eine Erklärung über die in Rede stehenden Erscheinungen geben zu wollen. Wie unverständlich uns aber auch

dieselben noch seyn mögen, gewiss ist jedenfalls, dass uns diese räthselhaften Thatsachen ein chemisches Fundamentalphänomen zeigen, welches, wenn einmal auch nur seiner allernächsten Ursache nach verstanden, kaum fehlen kann, unsere Kenntniss über die Natur des Sauerstoffes und damit auch die Grenzen der theoretischen Chemie wesentlich zu erweitern.

Bei einem solchen Stande der Dinge muss es allerdings höchst misslich und gewagt erscheinen, auch nur die leiseste Vermuthung über den nächsten Grund des erwähnten oxykatalytischen Phänomens zu äussern; da jedoch ohne das Denken von Möglichkeiten ein erfolgreiches Forschen auf irgend einem Gebiete der Natur gar nicht stattfinden kann und überdiess es mir scheint, als ob die vorhin erwähnten Thatsachen doch gewissen Vermuthungen einigen Raum geben, so wird es mir die Akademie wohl gestatten, ihr dieselben in Kurzem auseinander zu setzen, wobei es der ausdrücklichen Bemerkung kaum bedürfen wird, dass ich meiner Hypothese einstweilen noch keinen besonderen Werth beilege und sie gern gegen eine bessere vertausche, von wem auch diese aufgestellt werden sollte.

Dass eine Anzahl für einfach gehaltener Körper in mehreren allotropen Zuständen zu existiren vermag, ist ein Erfahrungssatz, an dessen Wahrheit heutigen Tages wohl Niemand mehr zweifelt, und was den Sauerstoff insbesondere betrifft, so glauben wir, thatsächliche Gründe für die Annahme zu haben, dass dieses Element in zwei Modificationen bestehen könne.

Nehmen wir nun an, es gebe zwei thätige Zustände des Sauerstoffes, welche Zustände so seien, dass sie zu einander wie entgegengesetzte algebraische Grössen, oder wie die Glaselectricität zu der Harzelectricität sich verhielten, so nämlich, dass diese zwei Sauerstoffarten,

in gleichen Aequivalenten zusammengebracht, ihre entgegengesetzten Zustände gegenseitig aufheben oder, was das Gleiche ist, zu gewöhnlichem Sauerstoff sich ausgleichen.

Bezeichnete man die eine Art thätigen Sauerstoffes mit $\overset{\circ}{\text{O}}$, die andere mit $\underset{\circ}{\text{O}}$ und nähme man an, das Wasserstoffsuperoxyd sei $= \text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ und das Bleisuperoxyd $= \text{PbO} + \underset{\circ}{\text{O}}$, so würde einer solchen Voraussetzung gemäss die nächste Ursache der gegenseitigen Katalyse dieser beiden Verbindungen darin liegen, dass sich das $\overset{\circ}{\text{O}}$ des einen Superoxydes mit dem $\underset{\circ}{\text{O}}$ des andern zu O , d. h. dem chemisch indifferenten oder unthätigen Sauerstoff ausgleiche, welcher als solcher weder mit HO noch PbO verbunden bleiben könnte, und desshalb vom Wasser und Bleioxyd sich abscheiden müsste, was bekanntlich in der Wirklichkeit auch geschieht.

Nach dieser Hypothese würde es somit drei Arten oder Zustände des Sauerstoffes geben: einen positiv activen, negativ activen und indifferenten Sauerstoff, und dürfte der letztere eben so wenig als der eigentliche chemische Gegensatz des activen Sauerstoffes angesehen werden, als der nullelectrische Zustand der Körper für den Gegensatz des positiv oder negativ electrischen Zustandes genommen werden kann.

Worauf nun auch immer solche chemisch-gegensätzliche Zustände des Sauerstoffes beruhen möchten, so ist doch leicht einzusehen, von wie grosser theoretischen Wichtigkeit die Entdeckung der Thatsache ihres wirklichen Bestehens seyn müsste, wesshalb ich es wohl für der Mühe werth halte, unter diesem Gesichtspunkte neue Forschungen über den Sauerstoff zu unternehmen. Sollte die sonderbare Hypothese in der Folge auch als ungegründet sich erweisen, führte sie aber zur Auffindung neuer der wichtigsten aller Elementarkörper betreffenden Thatsachen, so würde sie doch nicht ganz nutzlos concipirt worden seyn, und

wäre es das erste Mal nicht, dass eine irrige Ansicht zur Entdeckung unbekannter Wahrheiten geführt.

Schliesslich will ich noch bemerken, dass wie ungewöhnlich auch die vorhin ausgesprochene Vermuthung klingen mag, wir doch schon eine Materie kennen, welche ein Verhalten zeigt einigermassen vergleichbar demjenigen, das ich dem Sauerstoff beizumessen geneigt bin.

Die beiden organischen Säuren, aus deren Vereinigung nach den schönen Untersuchungen des Herrn Pasteur die Traubensäure entspringt, stehen, wenn man sich so ausdrücken darf, in einem optisch krystallographisch-polaren Verhältnisse zu einander, obwohl sie stofflich völlig gleich oder isomer sind. Wenn aber ein und eben derselbe zusammengesetzte Körper fähig ist, zwei entgegengesetzte krystallographische oder physikalische Zustände anzunehmen, warum sollte es nicht möglich seyn, dass auch ein und eben derselbe einfache Stoff in chemisch-gegensätzlichen Modificationen existirte?

III.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffsuperoxydes und der Uebermangansäure zum Ammoniak.

Das Ammoniak, in so vielen Beziehungen eine der merkwürdigsten Substanzen der unorganischen Chemie, scheint mir ein ganz besonderes Interesse darzubieten durch den Zustand, in welchem sich einer seiner Bestandtheile: der Wasserstoff, befindet; denn obwohl schon an Stickstoff gebunden, zeigt er doch durchschnittlich eine grössere Neigung zur chemischen Verbindung, als diess der freie Wasserstoff thut. Man könnte desshalb den Wasserstoff des Ammoniakes activ nennen im Gegensatz zu dem Ungebundenen, welcher gegen eine Anzahl von Stoffen indifferent sich verhält, mit denen unter sonst gleichen Umständen das im Ammoniak vorhandene H sich bereitwilligst verbindet.

In dieser Beziehung ist namentlich das Verhalten des Ammoniakes zum ozonisirten Sauerstoff hervorzuheben, welcher bei gewöhnlicher Temperatur keine Verbindung mit dem Wasserstoff eingeht, wohl aber mit dem Wasserstoff von NH_3 , den er zu Wasser, zu gleicher Zeit aber auch den Stickstoff des Ammoniakes zu Salpetersäure oxydirt, woher es kommt, dass O mit NH_3 Ammoniaknitrat erzeugt.

Vor einiger Zeit habe ich eine Reihe von Thatsachen ermittelt, welche zeigen, dass unter dem Berührungseinflusse des Platins, Kupfers u. s. w. der gewöhnliche Sauerstoff bestimmt wird, beide Bestandtheile des Ammoniakes zu oxydiren, und zwar den Stickstoff zu salpetricher Säure, wesshalb unter den erwähnten Umständen Ammoniaknitrit entsteht. Es schien mir desshalb wahrscheinlich zu seyn, dass in manchen Fällen auch der gebundene active Sauerstoff ähnlich auf die Ammoniakbestandtheile einwirke, und nachstehende Angaben werden über die Richtigkeit dieser Vermuthung keinen Zweifel übrig lassen.

Wasserstoffsuperoxyd. Lässt man ein Gemisch von verdünntem Wasserstoffsuperoxyd und wässrigem Ammoniak einige Zeit zusammenstehen, so enthält dasselbe Ammoniaknitrit, wie man sich hievon durch eine Reihe von Reactionen überzeugen kann, am leichtesten mittelst angesäuerten jodkaliumhaltigen Stärkekleisters, welcher bekanntlich durch Nitrit augenblicklich auf das Tiefste gebläut wird.

Uepermangansäure. Es ist eine wohlbekannte Thatsache, dass diese Säure sowohl im freien als gebundenen Zustande schon bei gewöhnlicher Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffes bereitwilligst an eine grosse Zahl oxydirbarer Substanzen abgibt und je nach Umständen zu Superoxyd, Oxyd oder Oxydul reducirt wird. Auch das Ammoniak erleidet durch die freie und gebundene Uepermangansäure eine Oxydation, und zwar nicht nur der Wasserstoff desselben, wie bisher angenommen

worden, sondern auch ein Theil seines Stickstoffes, welcher zu salpetricher Säure oxydirt wird.

Fügt man im Ueberschuss Ammoniak zu wässriger Uebermangansäure, so scheidet sich aus dem Gemisch allmählig braunes Mangansuperoxydhydrat aus und ist bei gewöhnlicher Temperatur die Säure im Laufe von 4 — 6 Stunden gänzlich zersetzt, wie daran erkannt wird, dass das Gemisch filtrirt eine farblose Flüssigkeit liefert. Letztere, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, färbt den Jodkaliumkleister sofort auf das Tiefste blau, und bringt überhaupt alle einem Nitrit zukommenden Reactionen hervor, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen der Stickstoff des Ammoniakes (wenigstens ein Theil desselben) zu salpetricher Säure oxydirt wird.

Auf eine ganz gleiche Weise verhält sich auch eine wässrige Lösung des übermangansauren Kalis zum Ammoniak: bei gewöhnlicher Temperatur ist nach wenigen Stunden die Uebermangansäure zersetzt unter Ausscheidung von Mangansuperoxydhydrat, und erhält man beim Filtriren eine Flüssigkeit, welche noch alkalisch reagirt und salpetrichsaures Kali enthält, wie man schon aus der tiefen Bläuung des angesäuerten Jodkaliumkleisters ersieht, welche die vom Mangansuperoxydhydrat abfiltrirte Flüssigkeit verursacht.

Der Rückstand, den letztere beim Abdampfen lässt, entbindet mit Schwefelsäure rothe Dämpfe, färbt, wenn mit der gleichen Säure versetzt, Eisenvitriol braun und zerstört Indigotinctur sehr rasch.

Aus den oben stehenden Thatsachen erhellt somit, dass drei Sauerstoffäquivalente der Uebermangansäure oder ein Sauerstoffäquivalent des Wasserstoffsuperoxydes schon bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Bestandtheile des Ammoniakes oxydiren und dieselben gegen NH_3

gerade so sich verhalten, wie diess der gewöhnliche unter dem Berührungseinflusse des Platins oder Kupfers gestellte Sauerstoff thut.

IV.

Ueber die Gleichheit des Einflusses, welchen die Blutkörperchen und Eisenoxydulsalze auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes ausüben.

In einer meiner früheren der Akademie vorgelegten Abhandlungen ist gezeigt worden, dass der in dem Wasserstoffsuperoxyd, dem Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltene active Sauerstoff für sich allein manche Oxydationswirkungen nur langsam hervorbringe, diess aber viel rascher bei Anwesenheit der Blutkörperchen thue.

Meinen neuesten Erfahrungen gemäss gibt es noch andere Materien, welche nach Art der Blutkörperchen wirken und zeichnen sich als solche ganz besonders die Eisenoxydulsalze aus, wie aus nachstehenden Angaben erhellen wird.

Wasserstoffsuperoxyd. Wie schon früher von mir beobachtet worden, scheidet HO_2 nicht sofort Jod aus dem Jodkalium ab und vergeht immer einige Zeit, bis die Zersetzung dieses Salzes bemerklich wird, woher es kommt, dass mein ozonoscopisches Papier oder Jodkaliumstärkekleister nicht augenblicklich, sondern nur allmählig gebläut wird. — Wie nun meinen älteren Erfahrungen zufolge die Anwesenheit in Wasser gelöster Blutkörperchen eine rasche Bläuung des mit HO_2 vermischten jodkaliumhaltigen Stärkekleisters verursacht, so auch diejenige einer Eisenoxydulsalzlösung.

Vermischt man mit etwa fünf Grammen dünnen jodkaliumhaltigen Kleisters (aus einem Theile Jodkaliums, fünf Theilen Stärke und 200 Theilen Wassers bereitet) einige Tropfen Wasserstoffsuperoxydes und

setzt man diesem Gemeng einen oder zwei Tropfen einer verdünnten Lösung schwefelsauren Eisenoxyduls (aus einem Theil des krystallisirten Salzes und 400 Theilen Wassers bestehend) zu, so erfolgt beinahe augenblicklich tiefste Bläuung.

Nach meinen Erfahrungen wird die Guajaktinctur durch blosses Wasserstoffsuperoxyd gar nicht gebläut, erfolgt aber diese Färbung ziemlich rasch bei Anwesenheit gelöster Blutkörperchen, und gerade wie diese wirkt auch die Eisenvitriollösung. Ein Gemisch von etwa fünf Grammen frisch bereiteter harzarter Guajaktinctur und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydes bläut sich beim Zufügen eines Tropfens der erwähnten verdünnten Eisenoxydulsalzlösung gerade so wie durch gelöste Blutkörperchen.

Indigolösung wird nach meinen Beobachtungen durch Wasserstoffsuperoxyd für sich allein nur langsam zerstört, ungleich rascher aber bei Anwesenheit von Blutkörperchen. Färbt man verdünntes Wasserstoffsuperoxyd durch Indigolösung stark blau, so wird dieses Gemisch beim Zufügen kleiner Mengen des gelösten Eisensalzes beinahe augenblicklich entfärbt.

Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers. Das vom Wasser aufgenommene Erzeugniss der langsamen Verbrennung des Aethers, dessen Darstellung ich in einer meiner früheren Mittheilungen beschrieben habe, besitzt zwar unmittelbar nach seiner Bereitung das Vermögen, für sich allein den Jodkaliumkleister augenblicklich zu bläuen, büsst aber dasselbe schon nach 12—24 Stunden ein, obwohl es immer noch activen oder übertragbaren, d. h. solchen Sauerstoff enthält, welcher durch die Anwesenheit der Blutkörperchen bestimmt werden kann, aus dem Jodkalium rasch Jod abzuscheiden; woher es kommt, dass mit kleinen Mengen des besagten Aetherproductes vermengter Jodkaliumkleister bei Zusatz von Blutkörperchen sich schnell auf das Tiefste bläut.

Lässt man in ein Gemeng von etwa fünf Grammen des oben erwähnten verdünnten Jodkaliumkleisters und einigem Aetherproduct einen oder zwei Tropfen der Vitriollösung fallen, so färbt sich sofort das Ganze tiefblau.

Wie durch Blutkörperchenlösung die mit Aetherproduct vermischte Guajaktinctur gebläut wird, so auch durch gelösten Eisenvitriol. Einige Gramme der mit Aetherproduct versetzten Guajaktinctur erfordern zu ihrer Bläuung nur einen, höchstens zwei Tropfen der verdünnten Eisensalzlösung; denn werden von letzterer grössere Mengen zugefügt, so verschwindet die Färbung der Tinctur wieder aus Gründen, die keiner nähern Angabe bedürfen.

Durch Indigolösung stark gebläuetes Aetherproduct entfärbt sich beim Zufügen gelöster Blutkörperchen ungleich rascher, als diess ohne die letzteren geschieht, und wendet man anstatt ihrer die verdünnte Eisenvitriollösung an, so erfolgt die Zerstörung des gelösten Indigo-blauen beinahe augenblicklich.

Ozonisirtes Terpentinöl. Bekanntlich verhält sich nach meinen Beobachtungen das ozonisirte Terpentinöl gegen jodkaliumhaltigen Stärkekleister, Indigolösung und Guajaktinctur wie das Wasserstoffsuperoxyd und Aetherproduct: für sich allein bläut das besagte Oel den Kleister nur langsam, entfärbt es die Indigolösung ebenfalls nur nach und nach, und bläut es die Guajaktinctur gar nicht, während die Anwesenheit der Blutkörperchen die rasche Bläuung des Jodkaliumkleisters und der Guajaktinctur, wie auch ziemlich schnell die Zerstörung der Indigolösung veranlasst.

Fünf Gramme des oben erwähnten Jodkaliumkleisters mit zwei oder drei Tropfen stark ozonisirten Terpentinöles geschüttelt und dann mit einigen Tropfen Eisenvitriollösung vermischt, färbt sich rasch tiefblau;

mit ozonisirtem Terpentinöl vermengte Indigotinctur entbläut sich beinahe augenblicklich beim Zulügen kleiner Mengen der gleichen Eisensalzlösung, und werden fünf Gramme Guajaktinctur, denen man nur einen oder zwei Tropfen ozonisirten Terpentinöles zugefügt, durch einen Tropfen Eisenvitriollösung ziemlich rasch gebläut.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dass das schwefelsaure Eisenoxydul (und alle löslichen Eisenoxydulsalze verhalten sich auf dieselbe Weise) ganz so wie die Blutkörperchen wirken, d. h. die beiden Materien den in dem Wasserstoffsuperoxyd, dem Aetherproduct und dem ozonisirten Terpentinöl enthaltenen übertragbaren (activen) Sauerstoff zur raschen chemischen Thätigkeit bestimmen, oder was dasselbe ist, ihm die gleiche Wirksamkeit ertheilen, welche dem freien ozonisirten Sauerstoffe zukommt.

Wie chemisch verschieden nun aber auch die Eisenoxydulsalze von den Blutkörperchen sind, so findet doch zwischen beiden wenigstens eine Gleichheit statt: die Einen wie die Andern enthalten Eisen und eben die Gemeinschaftlichkeit eines ihrer Bestandtheile scheint mir der Vermuthung Raum zu geben, dass die Blutkörperchen ihre merkwürdige chemische Wirksamkeit zunächst dem in ihnen enthaltenen Eisen gerade so verdanken, wie ohne allen Zweifel die gleiche von den Eisenoxydulsalzen gezeigte Wirksamkeit durch ihren Eisengehalt bedingt wird.

In welchem Zustande das Eisen in den Blutkörperchen sich befindet, wissen wir dermalen noch nicht: einige Chemiker lassen dasselbe als Metall, andere als Oxydul oder Oxyd darin vorhanden seyn, über welche Verschiedenheit der Ansichten man um so weniger sich zu verwundern braucht, als ja noch nicht einmal die Meinungen darüber einig sind, wie man sich das Eisen in den Eisenoxydulsalzen zu denken habe. Der Eisenvitriol z. B. ist für die einen Chemiker $\text{Fe} + \text{SO}_4$, für andere $\text{FeO} + \text{SO}_3$.

In welchem Zustande aber auch das Eisen in den Blutkörperchen und Eisenoxydulsalzen vorhanden seyn mag, Thatsache ist, dass beide ausserordentlich begierig sind, activen Sauerstoff aufzunehmen, die Ersteren, wie diess meine und Dr. Hiss's Versuche gelehrt haben, um gänzlich zu unorganischen Verbindungen (im letzten Stadium ihrer Zersetzung) oxydirt, und die Anderen, um in Eisenoxydsalze übergeführt zu werden.

Von den gelösten Eisenoxydulsalzen ist ferner wohl bekannt, dass sie selbst in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff allmählig in Oxydsalze verwandelt werden, und von dem dritten Sauerstoffäquivalent des Eisenoxydes wissen wir, dass es im übertragbaren oder activen Zustand existirt. Ich bin desshalb auch geneigt anzunehmen, dass den Eisenoxydulsalzen das Vermögen zukomme, den gewöhnlichen Sauerstoff in den ozonisirten überzuführen, in ähnlicher Weise wie diess das Stickoxyd (NO_2) thut, welches mit gewöhnlichem Sauerstoff Untersalpetersäure $= \text{NO}_2 + 2\text{O}$ erzeugt.

Da nun auch das Eisenoxydulhydrat in Berührung mit gewöhnlichem Sauerstoff sich rasch in $\text{Fe}_2\text{O}_2 + \text{O}$ verwandelt, so scheint hieraus zu erhellen, dass in den Eisenoxydulsalzen FeO vorhanden und dieses Oxydul es sei, welches den genannten Salzen die Fähigkeit ertheilt, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu steigern.

Bei der vollkommenen Gleichheit der Wirkung, welche die Lösungen der Blutkörperchen und der Eisenoxydulsalze in den oben erwähnten Fällen hervorbringen, könnte man daher vermuthen, dass der Zustand, in welchem beide Materien das Eisen enthalten, ein und ebenderselbe sei, und wenn es mir nun sehr wahrscheinlich vorkommt, dass die besagten Salze FeO enthalten, so muss ich auch geneigt seyn, anzunehmen, dass in den Blutkörperchen das Eisen im oxydirten Zustande, d. h. als Oxydul, existire.

Mein College, Herr Prof. Hiss, welcher vergangenes Jahr vielfach mit den Blutkörperchen sich beschäftigte und der seine chemisch-physiologischen Arbeiten mit grosser Umsicht und Genauigkeit auszuführen gewohnt ist, theilte mir die interessante Thatsache mit, dass nach seinen Beobachtungen die spezifisch-chemische Wirksamkeit der Blutkörperchen in eben dem Maasse abnehme, in welchem denselben das Eisen entzogen werde, was ebenfalls zu Gunsten der Annahme zu sprechen scheint, welcher gemäss es das Eisen wäre, dem zu allernächst die Blutkörperchen das Vermögen verdanken, die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes zu erhöhen.

Hierzu kommt noch die weitere Thatsache, dass die Blutkörperchenlösung dieses ihres Vermögens weder durch die Siedhitze noch durch theilweise Fäulniss beraubt wird, was anzudeuten scheint, dass besagtes Vermögen weniger auf einer bestimmten Organisation, als auf der chemischen Beschaffenheit (dem Eisengehalte) der Blutkörperchen beruhe.

Wenn nun aber auch diese vielen oben angeführten thatsächlichen Gründe es nach meinem Dafürhalten in hohem Grade wahrscheinlich machen, dass der Eisengehalt der Blutkörperchen im engsten Zusammenhange stehe, mit deren Fähigkeit die Thätigkeit des Sauerstoffes zu steigern, so dürfen wir diess, wie ich glaube, doch noch nicht für eine zweifellose Wahrheit ansehen, und zwar des einfachen Umstandes wegen, dass es auch eisenfreie organische Substanzen gibt, welche nach Art der Blutkörperchen wirken, wie eine solche z. B. der im Weizenmehl enthaltene Kleber ist, welcher bekanntlich wie die Blutkörperchen das Vermögen besitzt, die HO_2 -haltige Guajaktinctur zu bläuen u. s. w.

Es muss daher immer noch als möglich erscheinen, dass die Blutkörperchen die Fähigkeit, Oxydationsprocesse zu beschleunigen oder einzuleiten, unabhängig von ihrem Eisengehalte besitzen.

Mag dem jedoch seyn, wie ihm wolle, jedenfalls scheint mir die Thatsache, dass in einer nicht ganz kleinen Zahl von Fällen die Blutkörperchen und Eisenoxydsalze ganz und gar die gleiche chemische Funktion verrichten, dem physiologischen Chemiker ein eigenthümliches Interesse darzubieten und für ihn die Aufforderung zu enthalten, durch fortgesetzte Untersuchungen wo möglich festzustellen, welche chemisch-physiologische Rolle das Eisen in den Blutkörperchen spiele.