

einen weiteren Beweis für die Richtigkeit der von mir vor 2 Jahren versuchten Theorie*) lieferte, einer Theorie, welche den Farbstoffen der vegetabilischen und thierischen Oekonomie ein wichtigeres Geschäft, als ihnen bisher beigelegt wurde, nämlich die Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure als ihre Hauptfunction vindicirte.

Ohne den obigen Experimenten einen grösseren Werth zuzuschreiben, als ihnen wirklich zukommt, darf ich vielleicht hoffen, eine höchst wichtige Thatsache festgestellt zu haben, nämlich dass nicht das ganze Volumen des eingeaethmeten Sauerstoffes, wie *Magnus* glaubte, in unverbundenem Zustande nach dem verschiedenen Geweben und Organen des Körpers geführt wird, dass vielmehr ein Theil dieses Sauerstoffes mit den verschiedenen Bestandtheilen des Blutes in chemische Verbindung tritt.

Da ich meine Untersuchungen über den Respirationschemismus noch nicht vollendet habe, so hoffe ich auf eine neue Gelegenheit, um einige der verwickelten Veränderungen zu erforschen, welche im thierischen Organismus durch Einwirkung der absorbierten Gase auf das Blut hervorgerufen werden. Als ich im Professor *Bunsen*'s Laboratorium arbeitete, untersuchte ich die Wirkungen, welche einige mineralische und vegetabilische Gifte auf die Bestandtheile des Blutes ausüben und erlangte manche wichtige Resultate, welche Stoff zu einer zukünftigen Mittheilung geben werden.

Schliesslich bin ich sehr erfreut, die Gelegenheit zu haben, Prof. *Bunsen* meinen innigsten Dank abzustatten für den vorzüglichen Rath und Beistand, den er mir immer so bereitwillig gegeben hat.

3.

Ch. F. Schönbein, Ueber den Zusammenhang der katalytischen Erscheinungen mit der Allotropie. Acad. Einlad.-Schrift. Basel 1856.

Ehe nicht die Allotropie, d. h. die Fähigkeit gewisser einfacher Körper in chemischer und physikalischer Beziehung in verschiedenen Zuständen zu existiren, bekannt war, konnte man keine Erklärung für die „katalytischen Erscheinungen“ oder „Contactwirkungen“ gewisser Stoffe geben und aus diesem Grunde haben auch Berzelius und Mitscherlich, welche sich besonders mit der Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigt haben, keine Erklärung versucht. Schönbein hält es nun für erwiesen, dass der Sauerstoff ebenso der Allotropie fähig sei als Phosphor, Schwefel, Kohlenstoff u. s. w. und dass er diese Allotropie nicht allein im freien Zustande zeige, sondern auch in seinen Verbindungen; er bezeichnet den gewöhnlichen, passiven Sauerstoff mit O, den ozonisirten, chemisch activen mit \ddot{O} .

*) Harley, Verhandlungen der phys.-med. Gesellsch. zu Würzburg. Bd. V. 1854.

Das Wesentliche der katalytischen Erscheinungen ist nun die Ueberführung von gebundenem ozon. O in O. So wird die Katalyse des Wasserstoffhyperoxydes (dessen Zusammensetzung $= \text{HO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ sein würde) durch dieselben Substanzen (Kohle, die Hyperoxyde des Bleies und Mangans, Eisenoxyd u. s. w.) hervorgerufen, welche auch den freien ozon. O in O überzuführen vermögen. Bei der Katalyse des Wasserstoffhyperoxydes wird stets Wärme entwickelt, während der Uebergang des festen und tropfbaren Sauerstoffes in die Gasform eine Abkühlung erwarten liess; es ist daher wahrscheinlich, dass der ozonisirte Sauerstoff grössere spezifische *) Wärme besitzt, als der gewöhnliche. Diese Vermuthung wird besonders noch durch den Umstand gestützt, dass bei der Abscheidung von O aus Substanzen, von denen man mit Recht annehmen darf, dass sie ozon. O enthalten, eine oft bis zur Glühhitze gesteigerte Erwärmung auftritt.

Dass einige katalysirende Substanzen bei der Katalyse selbst ihren ozon. O als O verlieren, möchte theilweise der Wirkung der Erhitzung zuzuschreiben sein, doch glaubt Schönbein, dass auch der ozon. O gewisser Verbindungen im Stande sei, den ozon. O gewisser anderer Verbindungen zu desozonisiren, so z. B. die Oxyde der edlen Metalle, das Manganhyperoxyd u. s. w., das Wasserstoffhyperoxyd und umgekehrt, und stützt er sich besonders darauf, dass auch in mit Wasser verdünntem Wasserstoffhyperoxyde bei sehr unbedeutender Erwärmung beide auf einander wirkende Stoffe ihren ozon. O als O abgeben. Auch die Oxydationsstufen des Chlor werden durch geringe Erwärmung zersetzt, so die $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_3$, $\text{Cl}\overset{\circ}{\text{O}}_4$ und ebenso, wie die Erwärmung, wirkt die Kohle, ohne sich dabei selbst zu oxydiren. Selbst das chlorsaure Kali, welches für sich erhitzt erst über seinem Schmelzpunkte seinen ozon. O verwandelt, erleidet diese Zersetzung bei niederer Temperatur bei Gegenwart von Manganhyperoxyd. Die Ueberchlorsäure besitzt eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen diese Einwirkungen, nicht weil ihr Sauerstoff fester gebunden ist, sondern weil der ozon. O besagter Verbindung seiner Ueberführung in O grösseren Widerstand entgegenzusetzen scheint. Selbst durch die grösste Hitze wird der ozon. O einiger Verbindungen nicht in O übergeführt, so im Eisenoxyde ($\text{Fe}^{\circ}\text{O}^2 + \overset{\circ}{\text{O}}$). Das Chlor betrachtet Schönbein als Hyperoxyd eines hypothetischen, von ihm Murium genannten Stoffes ($= \text{MuO} + \overset{\circ}{\text{O}}$); wird mit dem Chlor ein Stoff zusammengebracht, der sich mit MuO verbindet, so wird ozon. O in O übergeführt frei z. B. durch Kali + Chlor ($\text{KO} + \text{MuO} + \overset{\circ}{\text{O}}$) wird KO_2MuO gebildet und O frei; aus $\text{MuO} + \overset{\circ}{\text{O}}$ und Wasser (HO) wird durch Licht und Wärme Salzsäure (MuO_2HO) gebildet und O frei.

Wie verschieden die Kraft ist, mit welcher die einzelnen ozonisirten Sauerstoffatome in einer Verbindung festgehalten werden, zeigt auch besonders die Uebermangansäure, welche Schönbein als $2 \text{MnO}^{\circ} + 3 \text{HO}^{\circ}$ (d. h. eine Verbindung von 2 Atomen Manganhyperoxyd mit 3 Atomen Wasserstoffhyperoxyd) ansieht; durch Kohle oder andere Agentien wird dieselbe leicht in Manganhyperoxyd, Wasser und Sauerstoff zerlegt.

*) oder latente vielleicht. Ref.

Den Sauerstoff gewisser anderer Verbindungen muss man als gewöhnlichen ansehen, und dieser kann auf keine andere Weise aus diesen Verbindungen getrennt werden, als durch Ueberführung desselben in ozon. O, wozu der galvanische Strom das Mittel bietet.

Es giebt nun eine zweite Klasse von Erscheinungen, welche den bisher betrachteten katalytischen entgegengesetzt sind: Das Zustandekommen von chemischen Verbindungen durch Contactwirkungen.

Aus verschiedenen Gründen und besonders weil der gewöhnliche freie Sauerstoff nur mit wenig zusammengesetzten Stoffen und mit keinem einfachen Stoffe chemische Verbindungen eingeht bei gewöhnlicher Temperatur, schliesst Schönbein, dass der gewöhnliche Sauerstoff unfähig sei, chemische Verbindungen einzugehen, dass er erst hierzu in ozon. O umgewandelt werden müsse.

Schönbein's Versuche haben erwiesen, dass es eine grosse Zahl von Imponderabilien und Ponderabilien giebt, welche jene Umwandlung langsam oder schnell zu leisten im Stande sind: Electricität, Phosphor, metallisches Platin, Gold, Silber, Quecksilber, Manganoxydul, Eisenoxydul, Stickoxyd u. s. w. Einige von ihnen verbinden sich hierbei mit dem gebildeten ozon. O, z. B. Phosphor, Eisenoxydul; andere oxydiren sich nicht hierbei, z. B. die edlen Metalle. Diese letzteren sind nicht allein Sauerstoffreger, sondern ozonisirte Sauerstoffträger und oxydiren dann mit ihnen in Contact kommende oxydable Stoffe; z. B. Platinchwamm, Wasserstoff. Einige erregen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft erst in höherer Temperatur wie das Bleioxyd (Pb O), indem es zur Mennige wird. Aehnlich verhält sich das Baryumoxyd, Kali, Natron.

Auch organische Stoffe gibt es, welche sich als kräftige Sauerstoffreger und ozon. Sauerstoffträger erweisen: so besonders die Camphenöle, z. B. Terpentinöl, welches selbst 2 pCt. ozon. O enthalten kann. Auch die Aether, Alkohole, Wein, Bier, Weinsäure, Leinöl u. s. w. sind in Berührung mit atmosphärischer Luft Erreger und ozon. Sauerstoffträger, wenn auch in geringerem Maasse und verfallen nach und nach sowie die Camphenöle der allmählichen Oxydation durch den enthaltenen ozon. O, indem sie verharzen etc. Am heftigsten wirken die Verbindungen der Alkoholradicale mit Metallen, z. B. Kakodyl, welche sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entzünden bei Berührung mit O.

Die besten Reagentien zur Beurtheilung, ob ozon. O in einem Gase oder tropfbarer Flüssigkeit vorhanden sei, sind: Lösung von Jodkalium, Guajaktinctur, Indigolösung in Schwefelsäure, schwefelige Säure. Durch ozon. O wird aus Jodkalium das Jod frei gemacht, unter Bildung von Kali, Guajaktinctur wird blau gefärbt Indigolösung dagegen unter Bildung von Isatin entfärbt, schwefelige Säure zu Schwefelsäure oxydirt, Ammoniak theilweise zu Salpetersäure oxydirt unter Bildung von salpetersaurem Ammoniak.

Die grossartigsten Oxydationsprocesse, welche sich im ganzen Haushalte der Natur finden, die der Verwesung organischer Stoffe, scheinen durch Ozonisirung des Sauerstoffes der atmosphärischen Luft, welche mit jenen Stoffen in Berührung ist, einzutreten. Frühere Versuche Schönbein's haben dargethan, dass faules Holz Indigolösung entfärbt, dass in einer grossen Anzahl von Pilzen eine Materie

enthalten ist, welche den Sauerstoff der Luft in ozon. O überzuführen im Stande ist und das ozon. O dann an andere leicht oxydable organische Stoffe, z. B. Eiweiss, gern unter Oxydation des letzteren abgibt, ebenso wie Terpentinöl oder Aether den ozonisirten Sauerstoff leicht an die Korksubstanz abtritt, woraus sich das eigenthümliche Aussehen der Korkstopfen von Flaschen mit Terpentinöl oder Aether erklärt. Diese Oxydationen erfolgen ganz parallel derjenigen des Wasserstoffes in Berührung mit fein vertheiltem Platin.

Das Leuchten thierischer oder menschlicher Leichen im Dunkeln geschieht nur nach Beginn der Fäulniss und bei Anwesenheit von Sauerstoff. Schönbein ist geneigt, auch dies Phänomen auf eine Ozonisirung des Sauerstoffes durch gewisse in diesen faulen Theilen enthaltene Materien zu beziehen.

Auch der Stickstoff der atmosphärischen Luft wird in geringer Menge durch den ozon. O zu Salpetersäure oxydiert, so z. B. bei der langsamten Verbrennung des Phosphors und es wäre daher leicht möglich, dass sich auch bei der Fäulniss nicht stickstoffhaltiger Substanzen in der atmosphärischen Luft Salpeter bilde, wenn in denselben ein Sauerstoffreger enthalten ist.

Da die Processe der Umsetzungen in den lebenden Thieren ebenso wie die Verwesung langsame Verbrennungen sind, so ist man genöthigt, auch im Blute einen jener Pilzmaterie ähnlichen Stoff anzunehmen, welcher den absorbierten Sauerstoff in ozon. O überzuführen im Stande ist.

Es giebt nun auch solche Contactwirkungen, bei welchen nicht der Sauerstoff, sondern der Schwefel auf diese Weise verändert wird, wie Thenard rücksichtlich der Zerspaltung des HS^s in S^t und SH erwiesen hat; auch hier wird eine allotropische Veränderung des Schwefels die Ursache der Zerspaltung sein.

Die in ihren Ursachen noch vollkommen räthselhafte Umsetzung des Zuckers bei der Gährung in Alkokol und Kohlensäure sucht Schönbein gleichfalls auf eine allotropisirende Wirkung des Fermentes zurückzuführen, und als Analogon der Zersetzung des jodsauren Kali durch Graphit oder Manganhyperoxyd in der Wärme zu Jod, Sauerstoff und Kali zu erläutern. Von zwei Elementen des Zuckers, dem Kohlenstoffe und Sauerstoffe, sind zwei allotropische Zustände bereits bekannt, von Wasserstoff ist ein Gleiches wahrscheinlich; werden nun diese Bestandtheile des Zuckers in allotropische Zustände übergeführt, so wird eine Zerspaltung des Zuckers stattfinden müssen.

Schönbein verwirft die bereits gemachten Versuche, die allotropischen Zustände der Stoffe auf mechanische Weise zu deuten durch die gegenseitigen Lageungsverhältnisse der Atome, da hierbei Hypothesen auf Hypothesen gebaut wurden. Zum Schluss wird darauf hingewiesen, dass durch eine nähere Kenntniß des Zusammenhanges zwischen Chemismus und Allotropismus für das Verständniß der Gährung und der chemisch-physiologischen Processe ein wesentlicher Fortschritt allein erreicht werden könne.

F. Hoppe.