

X.

Nochmals über Ozon im Blute.

Erwiderung auf Pokrowsky's Abhandlung: Zur Frage über Ozon im Blute und über das Schicksal des Kohlenoxydes bei CO-Vergiftungen.
(dies. Arch. 1866. Bd. 36. S. 482.)

Von Dr. Alexander Schmidt.

In die im Ganzen nicht zahlreiche Reihe der Autoren, die sich mit der Frage, ob der Sauerstoff im Blute in einem Zustande gesteigerter chemischer Affinität versetzt, vulgo in Ozon umgewandelt werde, beschäftigt haben, ist nun auch Pokrowsky aus Petersburg getreten, der in seiner in der Ueberschrift citirten Arbeit als entschiedener Gegner jener Annahme auftritt. Da Pokrowsky dabei auch meiner früheren Beobachtungen gedenkt und die Schlüsse, die ich aus denselben gezogen durch seine Versuche für widerlegt erklärt, so wird er es auch nun natürlich finden, wenn ich nun meinerseits die letzteren in Bezug auf ihre Beweiskraft einer Beleuchtung unterziehe; ich halte mich dazu um so mehr verpflichtet, weil ich glaube annehmen zu müssen, dass die Zahl derjenigen Physiologen, welche über diese Frage experimentirt und sich dadurch in die Lage gesetzt haben, über den Werth der Angaben Pokrowsky's zu entscheiden, nicht allzu gross ist.

Auf dreierlei Weise sucht Pokrowsky den Beweis zu liefern, dass kein Grund vorhanden sei, an eine Erregung des Sauerstoffes im Blute zu denken: 1. er zeigt, dass in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff durch Platinschwamm, nicht aber durch Blut, Kohlensäurebildung eingeleitet werde: 2. er führt That-sachen an, die beweisen sollen, dass die von mir gefundene Reaction des Blutes gegen Guajakharz nicht auf den Blutsauerstoff zu beziehen sei, und 3. er findet, dass durch die Luftpumpe kein Ozon aus dem Blute gewonnen werden kann.

1. Ich will zuerst den 3. Punkt erledigen.

Bekanntlich hat schon His, der ebenso wie Schönbein mit den damals gebräuchlichsten Ozonreagentien, Guajaktinctur und

Jodkaliumstärkekleister gearbeitet hatte, den Versuch gemacht, das Ozon durch den luftleeren Raum aus dem Blute auszuschcheiden, aber mit negativem Erfolge. Pokrowsky hat also durch seinen Auspumpungsversuch das Gewicht der Thatsachen, die schon damals gegen eine Erregung des Sauerstoffes im Blute angeführt werden konnten, nicht vermehrt. Allein es fragt sich, ob der Umstand, dass in den Auspumpungsgasen des Blutes kein Ozon gefunden wird, als Beweis gegen das Vorkommen desselben im Blute gelten kann und ob Pokrowsky, weil er durch den luftleeren Raum nur gewöhnlichen Sauerstoff aus dem Blute auszuschcheiden vermochte, zu der Schlussfolgerung berechtigt ist: „der Blutsauerstoff ist also nichts weiter, als gewöhnlicher Sauerstoff“*).

Ich hätte die Versuche der beiden zuvorgenannten Forscher sicherlich nicht wiederholt, wenn ich nicht von vorneherein der Ueberzeugung gewesen wäre, dass das negative Resultat der His'schen Auspumpungsversuche Nichts gegen die Möglichkeit einer Erregung des Sauerstoffes im Blute bewies. Man brauchte nicht lange zu suchen, um bei der Vorstellung stehen zu bleiben, dass, ebenso wie das z. B. von der Electricität und vom Phosphor gilt, möglicherweise auch durch den erregenden Bestandtheil des Blutes immer nur ein Bruchtheil des in letzterem enthaltenen Sauerstoff-Quantums ozonisirt würde, und dass dieser Bruchtheil aus naheliegenden Gründen vielleicht gar nicht auspumpbar wäre.

Man wird finden, dass ich bei Anstellung meiner Versuche von dieser an sich nicht unwahrscheinlichen Vorstellung ausgegangen bin**); war sie richtig, so bewies natürlich das Fehlen des Ozons in den Auspumpungsgasen des Blutes Nichts gegen die Möglichkeit einer Ozonbildung im Blute, und es handelte sich alsdann darum, die letztere durch andere Mittel als den luftleeren Raum nachzuweisen. Hierauf also kam zunächst Alles an, und es gelang mir, indem ich nicht den aus dem Blute ausgepumpten, sondern den an den Blutfarbstoff gebundenen Sauerstoff prüfte, Reactionen aufzufinden, welche offenbar für eine Erregung des letzteren im Blute sprachen, ein Resultat, welches durch die bald darauf von Hoppe-Seyler, Kühne und Scholz, Rollet,

*) a. a. O. S. 494.

**) Ueber Ozon im Blute. Dorpat, 1862. S. 4.

Lewisson entdeckten Thatsachen eine weitere Unterstützung erhielt.

Da es aber aus den oben angeführten Gründen in der ganzen Frage nur auf diese Reactionen ankommt, so würde es vielleicht genügen, wenn ich nur diejenigen Angaben Pokrowsky's untersuchte, durch welche sie die ihnen von den genannten Forschern beigemessene Bedeutung verlieren sollen; erweisen diese Angriffe sich als ungerechtfertigt, so kann die Unmöglichkeit Ozon aus dem Blute auszupumpen zugestanden werden, ohne dass dadurch der aus jenen Beobachtungen sich ergebenden Vorstellung von einer Erregung des Sauerstoffs im Blute Schwierigkeiten bereitet würden. Weil aber Pokrowsky dem Resultate seiner Entgasungsversuche ein solches Gewicht beilegt, dass er auf Grund desselben sich zu der oben angeführten Behauptung berechtigt glaubt, so sehe ich mich genöthigt, noch einen Augenblick bei diesen Versuchen zu verweilen.

Wenn man ozonhaltige atmosphärische Luft in Blut leitet, so gelingt es mit keiner Gewalt, das Ozon wieder auszupumpen, man erhält nur den zugleich mit dem Ozon absorbirten neutralen Sauerstoff zurück; und doch war Ozon im Blute. Folglich kann das Fehlen desselben in den Auspumpungsgasen des Blutes keinen Beweis abgeben gegen die Möglichkeit seines Auftretens im Blute. Pokrowsky wird schwerlich Gründe angeben können, wesshalb das in's Blut gebrachte fertige Ozon dem luftleeren Raume sollte widerstehen können, das im Blute selbst gebildete aber nicht. Jeder, der sich mit dem Ozon beschäftigt hat, wird wissen, dass dasselbe im Blute momentan zu Oxydationszwecken verbraucht wird, also zu existiren aufhört. Es hat keinen Augenblick Bestand im Blute, kann also auch nicht ausgepumpt werden.

Hieraus geht selbstverständlich hervor und braucht nicht erst durch einen Versuch bewiesen zu werden, dass derjenige Sauerstoff, den wir durch das Vacuum aus dem Blute abzuscheiden vermögen, kein Ozon sein kann, aber auch nur dieser. Die Frage nach der Ozonbildung im Blute ist damit keineswegs erledigt. Es ist bekannt, dass beim Stehen des Blutes der Sauerstoff nach und nach schwindet und statt dessen Kohlensäure auftritt; er verbrennt also gewisse Blutbestandtheile bis zu den Endprodukten. Pokrowsky selbst gibt an, er sei durch seine Versuche zur Ueberzeugung ge-

kommen, dass das Blut bei einer Temperatur von 30 bis 42°C. seinen Sauerstoffgehalt in 24 Stunden ganz und gar verzehrt; bei gewöhnlicher Zimmertemperatur geschieht dasselbe, wie ich beobachtet, in 36 bis 40 Stunden. Ich füge ferner hinzu, dass wenn man frisch gelassenes Blut von bekanntem Sauerstoffgehalt bei Körpertemperatur stehen lässt, man schon nach 2 bis 4 Stunden einen Sauerstoffverlust von 1 bis 2 Pct. beobachtet.

Der Bestand des Sauerstoffes im Blute ist also ein zeitlich beschränkter; in jedem kleinsten Zeittheilchen schwindet ein kleinstes Sauerstofftheilchen. Wenn es nun aber feststeht, dass auch das von aussen in's Blut gebrachte, fertige Ozon daselbst keinen Bestand hat, so handelt es sich bei der Frage, ob Ozon im Blute gebildet wird, offenbar nicht um denjenigen Sauerstoff, welcher als gewöhnlicher Sauerstoff im Blute noch vorhanden ist, sondern um denjenigen, welcher bereits geschwunden ist. Pokrowsky hätte sich nicht fragen sollen, ob er durch die Luftpumpe Ozon aus dem Blute zu gewinnen vermöge, denn dass er auf diesem Wege nur gewöhnlichen Sauerstoff erhalten würde, konnte er sich von vorneherein sagen, er hätte sich aber fragen sollen, ob derjenige Sauerstoff, den er nicht mehr auszupumpen vermochte, nicht vielleicht Ozon gewesen sei, ob eben das Schwinden des Sauerstoffes im Blute nicht vielleicht auf seiner allmählich fortschreitenden Umwandlung in Ozon beruht. Hierüber kann uns offenbar die Luftpumpe keine Auskunft geben, sondern nur eine solche Untersuchungsmethode, bei welcher möglichst empfindliche Ozonreagentien und Blut in unmittelbare Berührung mit einander gebracht werden. Auf diese Weise, lässt sich denken, könnten die in Ozon sich umwandelnden Sauerstofftheilchen so gut wie auf die oxydirbaren Blutbestandtheile auch auf das Ozonreagens sich werfen; sie würden von dem letzteren, um mich des Ausdruckes von Kühne und Scholz zu bedienen, gewissermaassen abgefangen werden. Die in diesem Sinne angestellten Versuche sind nun in der That nicht resultatlos geblieben, trotz Pokrowsky's Zweifel daran.

Offenbar liegt in dieser Vorstellung einer allmählich fortschreitenden Ozonisirung des Sauerstoffes im Blute gar nichts Befremdliches, weil wir dieselbe Erscheinung auch bei anderen Arten der Ozonezeugung beobachten. Ich brauche mich in dieser Be-

ziehung nur auf die Versuche von v. Babo und Claus zu berufen*). Bei Anwendung kräftiger electricischer Ströme betrug in diesen Versuchen doch das Maximum der Ozonisation nur 3 bis 5 pCt. des angewendeten Sauerstoffes, und dieses Maximum wurde erst nach „mehrstündiger“ Einwirkung der Electricität erreicht. Nun besteht zwischen dem von den genannten beiden Forschern benutzten Ozonisirungsapparate und dem Blute der grosse Unterschied, dass in jenem keine Substanzen enthalten waren, welche, wie die oxydirbaren Bestandtheile des Blutes, das Ozon zu absorbiren und damit den elektrisirten Sauerstoff wieder zu entozonisiren vermochten; es findet sich also freies Ozon im Apparate und andererseits bleibt die Bildung desselben bei einem geringen Maximum stehen. Als aber v. Babo in einer anderen Versuchsreihe ein feuchtes Gemenge von Jodkalium und Kali in seinen Ozonisirungsapparat brachte, womit also Verhältnisse hergestellt waren, die den im Blute herrschenden analog waren, schwand im Laufe von 10 Stunden sämmtlicher in der Ozonisirungsröhre enthaltener Sauerstoff**). Es war also der gesammte Sauerstoff, und zwar ebenfalls sehr allmählich, in Ozon umgewandelt worden, dieses aber, wie an der allmählich fortschreitenden Verdünnung der Luft in der Röhre beobachtet werden konnte, von Jodkalium im Entstehungsmomente absorbirt worden. Jedermann sieht die Uebereinstimmung dieser Erscheinungen mit den beim Blute beobachteten. Ein Unterschied findet sich nur in Bezug auf die Zeit, insofern zum gänzlichen Schwinden des Sauerstoffes im Blute 30 bis 40 Stunden erforderlich sind, während im v. Babo'schen Apparate 10 Stunden dazu hinreichen; dieser Unterschied ändert aber am Wesen der Sache gar Nichts; dass ein starker electricischer Strom den Sauerstoff kräftiger zu erregen vermag als das Blutkörperchen, kann ja gern zugestanden werden.

Wenn Jemand bei Anstellung des zuletzt erwähnten v. Babo'schen Versuches zu Anfange oder inmitten desselben den noch unverbrauchten Sauerstoff aus der Ozonisirungsröhre in eine Absorptionsröhre überfüllte, so würde er in derselben wegen des in

*) Ueber das Volum des Ozon's. *Annalen der Chem. u. Pharm. Supplmtbd. II. Hft. 3. S. 304.*

**) Beiträge zur Kenntniss des Ozon's. *Annal. d. Chem. u. Pharm. Supplmtbd. II. Hft. 3. S. 289.*

der ersteren enthaltenen Jodkaliumbreies kein Ozon finden. Wollte er nun hieraus den Schluss ziehen: „der elektrisirte Sauerstoff ist also nichts weiter, als gewöhnlicher Sauerstoff“, so entspräche das ungefähr der Behauptung Pokrowsky's, es folge aus seinen Entgasungsversuchen, dass der Blutsauerstoff nichts als gewöhnlicher Sauerstoff sei. Was Pokrowsky allein aus jenen Versuchen, so lange er nicht durch andere Versuche den Beweis von der Auspumpbarkeit des Ozons geliefert hatte, folgern konnte, ist nur, dass der im Blute enthaltene gewöhnliche Sauerstoff nichts weiter, als gewöhnlicher Sauerstoff ist.

Ich weiss nicht, ob Pokrowsky die v. Babo'schen Untersuchungen über das Ozon bekannt sind, aber der Gedanke, dass es sich im Blute vielleicht nur um eine allmählich fortschreitende Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon handelt, diese Vorstellung konnte ihm, wenigstens als blosse Möglichkeit gefasst, nicht fremd geblieben sein, da sie sich bereits in meiner ersten, von ihm citirten, Abhandlung über das Ozon im Blute ausgesprochen findet. Schon damals drängten mich die Thatsachen zu der Annahme, dass der Ozongehalt des Blutes in jedem gegebenen Zeitmomente immer nur einen geringen Bruchtheil seines augenblicklichen Sauerstoffgehaltes betragen könne*): ich wich nur insofern von meiner jetzigen Anschauung ab, als ich, an die Schönbein'sche Vorstellung von der sogenannten „Vergesellschaftung“ des Ozons anknüpfend, diesen Bruchtheil, vor seinem schliesslichen oxydativen Verbrauch, mir in einem Mittelzustande chemischer Bindung dachte, in welchem derselbe zwar dem luftleeren Raume widerstand, aber auch noch keine Endverbrennungen bewirkt hatte.

Ich wünsche nicht, so verstanden zu werden, als wollte ich mit dem bisher Gesagten, namentlich mit der Berufung auf den v. Babo'schen Ozonisirungsapparat, unwiederruflich feststellen, wie man sich die Umwandlung des Blutsauerstoffes in Ozon im Speciellen zu denken hat. Es handelt sich für mich augenblicklich nur um eine Möglichkeit, zwar um eine solche, die, wie ich glaube, viel Wahrscheinlichkeit für sich hat, weil viele unserer bisherigen Beobachtungen für dieselbe, keine einzige aber dagegen spricht; aber Pokrowsky gegenüber urgire ich nur diese

*) Ueber Ozon im Blute. S. 4 u. 26.

Möglichkeit, weil deren Existenz allein hinreicht, um zu beweisen, dass Pokrowsky's Entgasungsversuchen keine Beweiskraft inne-
wohnt.

Jedenfalls genügt die blosse Kenntniss der Eigenschaften des Ozons, um einzusehen, dass die Luftpumpe ein übelangebrachtes Instrument ist, um den fraglichen Gegenstand im positiven oder negativen Sinne zur Entscheidung zu bringen. Wenn es Pokrowsky gelungen wäre, wie er, unter der Voraussetzung, dass das Blut Ozon enthielt, es doch für möglich annahm, in den Auspumpungs-
gasen des Blutes Ozon zu finden, so hätte er eine wirklich recht wunderbare Beobachtung gemacht, die nicht wohl anders hätte er-
klärt werden können, als durch die Annahme, dass der aus dem Blute ausgepumpte also indifferente Sauerstoff sich erst im luft-
leeren Raume zu Ozon verdichtet hätte.

2. Offenbar ist der richtige Weg über die Ozonbildung im Blute in's Klare zu kommen der chemische; es muss die gesteigerte Oxydationsfähigkeit des an den Blutfarbstoff gebundenen Sauerstoffes durch passende Reactionen demonstriert werden können. Den Wunsch sicherere und vor Allem mehr beim Blute anwendbare Ozonreagentien zu besitzen als bisher, theile ich mit Pokrowsky, und wenn derselbe zu diesem Behufe das Kohlenoxyd vorschlägt, eine Substanz, von welcher er selbst angibt, dass sie zwar durch Ozon, aber keineswegs durch den gewöhnlichen Sauerstoff oxydirt wird, so acceptire ich diesen Vorschlag bestens. Pokrowsky hat nun zwar selbst gefunden und er gibt am Schlusse seiner Arbeit die analytischen Belege dafür, dass das vom Blute absorbirte Kohlenoxyd unter gleichzeitiger Vermehrung der Kohlensäure sich allmählich vermindert, also, wie er selbst schliesst, durch den Blutsauerstoff verbrannt wird, allein er will diesen Beweis trotzdem nicht gelten lassen, und zwar aus folgenden Gründen.

Bekanntlich vergleicht Schönbein die Blutkörperchen in ihrer Beziehung zum Sauerstoff mit dem feinvertheilten Platin, ein Vergleich, dem auch ich mich in einer früheren Arbeit angeschlossen habe. Pokrowsky prüft nun die ozonisirenden Eigenschaften des Platinschwammes nach einer bestimmten Methode, gegen die ich, so lange der Versuch den Platinschwamm betrifft, nichts einzuwenden habe; er wendet aber ferner ganz dieselbe Methode,

ganz mit derselben Technik, beim Blute an, und da hier die Erscheinungen nicht mit den beim Platinschwamm beobachteten übereinstimmen, so erklärt er den erwähnten Vergleich für ungerechtfertigt und behauptet, die Prüfung der ozonisirenden Eigenschaften des Blutes haben nur negative Resultate ergeben*).

Ich werde im Nachfolgenden zeigen, dass der Vergleich mit dem Platin trotz der Angriffe Pokrowsky's gerechtfertigt bleibt und zwar, dass gerade derjenige Versuch Pokrowsky's, welcher ihm die Veranlassung gibt, diesen Vergleich für ungerechtfertigt zu erklären, am besten dazu geeignet ist ihn zu stützen, — indess, selbst wenn dieses nicht der Fall wäre, und Pokrowsky's Versuche in seinem Sinne beweisend wären, so würde aus ihnen doch nur folgen, dass jener Vergleich ein unpassend gewählter wäre; nichtsdestoweniger könnte der Blutfarbstoff doch ein Sauerstoff-erregender sein. Es würde sich in solchem Falle vielleicht besser empfehlen, das Blut in Bezug auf die fragliche Eigenschaft mit einem anderen Sauerstoff-erregender, z. B. mit dem Phosphor zu vergleichen, bei welchem die Erscheinungen ja wieder andere sind als beim Platin; ein Vergleichspunkt würde sich z. B. daraus ergeben, dass beim Phosphor wie beim Blute der Sauerstoff-erregender zugleich ein Ozonabsorbent ist, was beim Platin nicht der Fall ist und dgl. Es handelt sich in solchen Fällen doch immer nur um Vergleiche, die niemals in allen Punkten durchschlagend sind; weder Schönbein noch ich haben eine vollkommene Identität der Erscheinungen und Wirkungen beim Blut und Platin behaupten wollen.

Die Methode, deren Pokrowsky sich bedient, um die ozonisirenden Eigenschaften des Platins zu prüfen, besteht darin, dass er zu einem durch Quecksilber abgesperrten Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff etwas Platinschwamm hinzutreten lässt und die nun eintretenden Veränderungen im Gasgemenge beobachtet. Er findet, und ich kann die Richtigkeit dieser Beobachtung bestätigen, dass nach Verlauf einiger Zeit (bei einer Temperatur von 40°C. nach 8 Stunden) der Sauerstoff sämtliches Kohlenoxyd zu Kohlensäure verbrannt hat; ersterer ist also durch den Platinschwamm ozonisirt worden. Pokrowsky meint nun, dieselbe

*) a. a. O. S. 495.

„einfache Methode“ liesse sich auch auf das Blut anwenden; er ist aber, wie er selbst erklärt, bei dieser Prüfung nur auf jenen Theil des Kohlenoxydes aufmerksam gewesen, welcher im Gasgemisch über dem Blute übrig blieb*). Der Theil, welcher vom Blute aufgenommen worden und dort nach Pokrowsky's eigener Erfahrung verbrannt wird, wird als nicht maassgebend von ihm unbeachtet gelassen; ihm soll keine Beweiskraft zukommen, aber man erfährt keineswegs warum. In dem Gasgemenge über dem Blute findet Pokrowsky nun keine Kohlensäure, ebensowenig, wenn er statt des Blutes frische oder alte Blutkrystalle anwendet. Hieraus schliesst Pokrowsky, dass der Vergleich der oxydirenden Wirkung des Blutes mit derjenigen des Platinmohrs auf keinen Fall gerechtfertigt sei, und dieser Umstand scheint ihm „im Stande zu sein, die schon sonst bedenkliche**) Ansicht von ozonisirenden Eigenschaften des Blutes zu erschüttern“***).

Man sieht, es wird verlangt, dass die auf das Platin angewendete Untersuchungsmethode durchaus auch auf das Blut passen müsse, Falls von einer Ozonbildung in letzterem gesprochen werden darf, ohne dass Rücksicht genommen wird auf die auf der Hand liegenden Verschiedenheiten der Verhältnisse im Blut und im Platin. Soll ich Pokrowsky daran erinnern, dass, wenn es sich darum handelt, ein und dieselbe Eigenschaft bei total verschiedenen Stoffen, unter ganz verschiedenen obwaltenden Verhältnissen zu constatiren, die Methode der Untersuchung sich dieser Verschiedenheit der gegebenen Bedingungen anzupassen und sich danach zu modificiren hat, widrigenfalls man sich dem Vorwurf aussetzt, die Methode nur mechanisch angewendet, d. h. sie gemissbraucht zu haben.

Fragen wir uns nun, worin besteht denn der von Pokrowsky beobachtete Unterschied im Verhalten des Platins und des Blutes gegen ein Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff? In beiden Fällen findet Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlensäure statt; die letztere findet sich jedoch beim Platin im Lustraume über dem Metall angehäuft, während beim Blute dieser Raum frei bleibt von Kohlensäure. Soll nun hieraus im Sinne Pokrowsky's auf eine

*) a. a. O. S. 486 u. 495.

**) Warum schon sonst bedenklich? Weil Pokrowsky dieser Meinung ist?

***) a. a. O. S. 487.

wesentliche Differenz in der oxydirenden Wirksamkeit beider Substanzen geschlossen werden, so kann diese Differenz doch nur folgendermaassen fixirt werden: Das Platin (welches von Pokrowsky in frisch geglühtem also sauerstofffreiem Zustande benutzt wurde) übt Fernwirkungen aus, es bewirkt das Eintreten von Verbrennungen in dem über ihm befindlichen Luftraume, indem es den daselbst mit dem Kohlenoxyd gemengten Sauerstoff ozonisirt. Bei Anwendung des Blutes dagegen findet keinerlei Verbrennung in jenem Luftraume, sondern nur im Blute selbst an dem von ihm absorbirten Kohlenoxyd durch den Hämoglobinsauerstoff statt.

Wenn nun die Verbrennung des Kohlenoxydes im Gasgemenge durch den daselbst befindlichen Sauerstoff als Beweis dafür gelten soll, dass der letztere durch den Platinschwamm die Eigenschaften des Ozons erhalte, so beweist meiner Ansicht nach die Verbrennung des Kohlenoxydes im Blute mit ebensoviel Grund, dass der hier befindliche Sauerstoff die nämlichen Eigenschaften gewonnen, dass demnach im Blute ein Sauerstofferreger enthalten sein muss; man sieht wenigstens nicht ein, warum einer Substanz die Fähigkeit den Sauerstoff zu erregen nur dann zugeschrieben werden darf, wenn die Wirkungen dieser Fähigkeit ausserhalb der betreffenden Substanz zu Tage treten. Für Pokrowsky dagegen ist die in Bezug auf den Ort der Verbrennung beobachtete Differenz Veranlassung zur Behauptung, der Versuch mit dem Blute habe in Betreff seiner ozonisirenden Eigenschaften nur ein negatives Resultat ergeben.

Welche Leistungen verlangt nun aber Pokrowsky eigentlich vom Blute, um demselben den Charakter eines Sauerstofferregers zuzugestehen? Doch unmöglich, dass es den eigenen Sauerstoff, nachdem es ihn ozonisirt, hinausschleudern soll, um Dinge zu verbrennen, die draussen sind. Gegen ein solches Unterfangen würde ja auch die ganze Gesellschaft leicht verbrennlicher, ozonabsorbirender Substanzen im Blute ein energisches Veto einlegen. Oder glaubt Pokrowsky, dass es möglich ist, Kohlenoxyd etwa durch elektrisirten Sauerstoff zu verbrennen, den man vorher mit einer hinreichend concentrirten Jodkalium- oder Eiweisslösung in innige Berührung gebracht hat. Die *Conditio sine qua non* Pokrowsky's kann also nur in der Forderung bestehen, es müsse das Blut nicht bloss den eigenen, sondern, in die Ferne wirkend,

auch den äusseren Sauerstoff in Ozon umwandeln. Das Platin thut's ja und es wird sonst mindestens der Vergleich mit demselben hinfällig.

Nun, das Platin thut's auch nicht. An der ganzen Beobachtung Pokrowsky's ist nur das Thatsächliche richtig, dass nämlich das Kohlenoxyd durch Vermittelung des Platin's verbrannt wird und dass die dabei entstandene Kohlensäure sich schliesslich in dem Raume über dem Metall anhäuft. Die aus diesem Verhältnisse, wie es scheint, als die zunächst liegende sich ergebende und oben entwickelte Annahme über den Ort der Verbrennung beruht auf einen leicht zu erklärenden Trugschluss; die Fernwirkung des Platin's ist nur eine scheinbare. Der Vorgang der Verbrennung findet nicht in dem Luftraume über dem Platinschwamm, sondern innerhalb desselben selbst, in den Poren und Lücken des Metalles, durch den von demselben absorbirten Sauerstoff, statt; dieses ist leicht zu beweisen.

Wenn der Platinschwamm in ähnlicher Weise wie der Phosphor den ausserhalb desselben befindlichen Sauerstoff zu ozonisiren vermöchte, so dass die Ozonpartikelchen in der das Metall umgebenden Luft gewissermaassen frei herumschwömmen, so gäbe es ein sehr einfaches Mittel, diese Wirkung des letzteren ersichtlich zu machen. Bekanntlich zeigt uns ein mit Jodkaliumstärkekleister oder Guajaktinctur getränkter Papierstreifen die Gegenwart der geringsten Spuren von freiem Ozon durch die augenblicklich eintretende intensive Bläuung an. Aus Pokrowsky's Angaben geht hervor, dass in einzelnen seiner Versuche etwa 6 Ccm. Sauerstoff zur Verbrennung des Kohlenoxydes verbraucht worden sind; solche Sauerstoffmengen, als freies Ozon in dem engen Raume über dem Platin enthalten, mussten von der allerintensivsten Wirkung auf die genannten beiden Reagentien sein. Ich habe nun dergleichen Papierstreifen in kleinen mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen, auf deren Boden sich einige Gramm Platinmohr oder Platinschwamm befanden, bis hart an die Grenze des Metalles herabhängen lassen und nach tagelanger Beobachtung nicht die geringste Spur einer Bläuung wahrgenommen. Ebenso wenig habe ich die Reaction eintreten sehen, als ich kleine mit 1—2 Gramm Platinschwamm oder Platinmohr gefüllte Glasgefässchen in andere Gefässe brachte, auf deren Boden sich eine Schicht stark verdünn-

ten Jodkaliumstärkekleisters oder Guajakinctur befand; die Gefässe wurden, um dem etwaigen Sauerstoff den Zutritt zu gestatten, nur lose bedeckt und gleichfalls einer tagelangen Beobachtung unterworfen. Endlich habe ich einen Strom reinen Sauerstoffes 4—6 Stunden lang bald über Platinmohr bald über frisch geglühten Platinschwamm bald in den verdünnten Kleister bald in die verdünnte Tinctur geleitet, ohne auch hier die geringste Spur der bekannten Reaction eintreten zu sehen. Um mich zu vergewissern, dass im Verlaufe der Beobachtungszeit die Reagentien nicht ihre Empfindlichkeit eingebüsst hatten, brachte ich am Schlusse jedes Versuches ein Körnchen des Metalles direct zu dem angewendeten Reagens; augenblicklich ward die Wirkung sichtbar.

Das fein vertheilte Platin wirkt also ebensowenig wie das Blutkörperchen erregend auf den Sauerstoff in der äusseren Luft, sondern nur auf den von ihm selbst absorbirten, es oxydirt nur vermöge dieses Sauerstoffes und zwar ganz wie das Blutkörperchen nur diejenigen Substanzen, mit welchen es sich unmittelbar berührt.

Der Vorgang in dem Pokrowsky'schen Versuche, mit einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff unterliegt also folgender Erklärung: der Platinschwamm absorbirt zunächst den in der Röhre befindlichen freien Sauerstoff; dafür spricht auch die von Pokrowsky beobachtete Contraction des Gasgemenges, die bedeutender ist als der Verbrennung der angewendeten Kohlenoxydmenge entspricht*). Vermöge des in seinem Innern verdichteten mit gesteigerter Affinität begabten Sauerstoffes zieht er nun aber auch das Kohlenoxyd an und hier in den Poren des Metalles geht die Verbrennung des letzteren vor sich**). Insoweit ist der Vorgang ganz ent-

*) Pokrowsky brachte zu einem Gemenge von 12 Ccm. CO und 8 Ccm. O etwa 1 Gramm Platinschwamm; am Schlusse des Versuches fand er das Volum des Gases bedeutend verringert und dasselbe bestand ausserdem nur aus CO², sämtlicher Sauerstoff war geschwunden. Nun verbinden sich aber 12 Vol. CO mit 6 Vol. O zu 12 Vol. CO₂, es fehlten demnach 2 Vol. O, die vom Platinschwamm absorbirt waren.

**) Ich nehme hier nur eine von dem im Platinschwamm verdichteten O ausgehende Anziehung an, weil nach Pokrowsky's Angabe, die ich nicht geprüft habe, der sauerstofffreie Platinschwamm keine Absorptionsfähigkeit für das Kohlenoxyd besitzt; übrigens ist es in Bezug auf die uns interessierende Frage gleichgültig, ob der Platinschwamm selbst oder ob der Platinsauerstoff das CO anzieht.

sprechend dem im Blute; was hier der Blutsauerstoff thut, bewirkt dort der Platinsauerstoff. Hiermit schwindet aber auch der Vergleichspunkt zwischen beiden; was weiter geschieht, hat nichts mehr mit der Verbrennung, um welche es doch bei dieser Vergleichung sich handelt, zu thun. Das fein vertheilte Platin besitzt nämlich, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, gar keine Absorptionsfähigkeit für Kohlensäure, während das Blut bekanntlich dieses Gas nicht bloss mechanisch zu absorbiren, sondern auch chemisch zu binden vermag. Jedes im Platinschwamm erzeugte Kohlensäuretheilchen muss also in die Atmosphäre über dem Metall zurückkehren, während neue Kohlenoxydtheilchen angezogen und verbrannt werden, bis der Prozess beendet ist. Dann findet man sämmtliche aus dem Kohlenoxyd entstandene Kohlensäure im Luftraum über dem Platin angesammelt, was beim Blute natürlich nicht der Fall ist, und hierdurch entsteht der Schein, als handle es sich, im Gegensatz zum Blute, um einen zwar durch das Platin eingeleiteten, aber ausserhalb desselben ablaufenden Verbrennungsprozess.

Um Kohlenoxyd durch Vermittelung des Platins zu verbrennen, ist es übrigens keineswegs nöthig sauerstofffreien Platinschwamm zu einem Gemenge von Kohlenoxyd und Sauerstoff zu bringen. Es genügt, zu reinem Kohlenoxyd eine geringe Menge frisch gefällten Platinmohres, welcher bekanntlich immer sehr viel Sauerstoff enthält, zu bringen, um innerhalb 2 bis 3 Stunden das gesammte Kohlenoxyd in Kohlensäure zu verwandeln. Dabei bleibt das Gasvolum unverändert, weil bekanntlich die Contraction bei der Verbrennung des Kohlenoxydes gerade das Volum des verbrauchten Sauerstoffes beträgt, dieses Volum aber hier, wo der Sauerstoff aus dem Platinmohr stammt, von vorneherein gleich Null ist. Dieses Stationärbleiben des Gasvolums beweist aber ferner auch, dass der Platinmohr keine Kohlensäure zu absorbiren vermag, eine Thatsache, die ich zum Ueberfluss, wie bereits erwähnt, durch besondere Versuche mit gemessenen Kohlensäuremengen und mit Platinschwamm festgestellt habe.

Offenbar findet also im Pokrowsky'schen Versuche in Bezug auf den Verbrennungsvorgang selbst die grösste Uebereinstimmung zwischen Platin und Blut statt; nur hierauf bezieht sich aber der Vergleich beider mit einander, der demnach voll-

kommen gerechtfertigt bleibt. Die Frage, welchen ferneren Schicksalen das Verbrennungsprodukt, die Kohlensäure, unterliegt, ist eine ganz andere, über welche dieser Vergleich niemals etwas hat aussagen wollen.

Das Blut ist eben kein Platin, und wenn auch beide den Sauerstoff zu erregen vermögen, so kommt diese Eigenschaft doch unter so gänzlich verschiedenen äusseren Bedingungen zur Wirkung, dass es Niemanden Wunder nehmen wird, wenn dieselbe beim Blute sich anders äussert als beim Platin. Ich erinnere daran, dass der Platinschwamm die über ihm befindlichen Gase direkt berührt, während das Blutkörperchen durch eine Flüssigkeitsschicht von denselben getrennt ist, durch welche hindurch es auf den Sauerstoff im Gasraum wirken müsste. Jedermann wird es natürlich finden, dass diese Wirkung nur auf denjenigen Sauerstoff und dasjenige Kohlenoxyd beschränkt bleibt, welche die trennende Flüssigkeitsschicht bereits passiert sind, und Jedermann wird einsehen, dass für die Rückkehr des Verbrennungsproduktes in die Atmosphäre die Bahn beim Platin viel geebener ist, als beim Blute. Ich erinnere ferner daran, dass das Platin den erregten Sauerstoff zwar auf seiner Oberfläche anhäuft, ihn jedoch nicht verzehrt, während im Blute nicht bloss der erregende Bestandtheil selbst ein kräftiger Ozonabsorbent ist, sondern ebenso auch die denselben umhüllenden Substanzen. Diese Verhältnisse schliessen nicht bloss von vorneherein eine Fernwirkung Seitens der Blutkörperchen aus, sondern es folgt aus ihnen nothwendig auch, dass die durch die Blutkörperchen eingeleitete Verbrennung des Kohlenoxydes viel langsamer ablaufen muss, als die durch das Platin ermittelte; gibt es doch ausserdem hier nichts anderes zu verbrennen, als eben das Kohlenoxyd, während im Blute der Sauerstoff nur theilweise dem Kohlenoxyde zu Gute kommen kann. Ich glaube nicht, dass unter denjenigen, welche sich diese Verhältnisse vergegenwärtigen, Viele sich finden würden, die sich die Frage vorlegten, ob das Blut ozonisirende Eigenschaften besitzt und dann zur Entscheidung dieser Frage eine Untersuchungsmethode wählten, welche die nächste Wirkung dieser Eigenschaften, die Verbrennungen, ausserhalb des Blutes sucht*).

*) Man könnte vielleicht sagen, es sei möglich, dass im Pokrowsky'schen

Ich glaube gezeigt zu haben, dass die Differenzen zwischen Blut und Platin, die Pokrowsky bei seinen in Rede stehenden Versuchen beobachtet hat, nur äusserliche sind und das Wesen der Sache nicht berühren. Um jedoch den bisherigen mehr theoretischen Betrachtungen eine praktische Grundlage zu geben, habe ich ein Paar Versuche gemacht mit dem Zwecke zu erfahren, wie sich das Platin gegen das Kohlenoxyd verhält unter Umständen, die den im Blute zur Geltung kommenden, möglichst analog sind.

Zunächst kam es mir darauf an, die trennende Flüssigkeitsschicht wahrzunehmen. Zu dem Ende liess ich zu einem durch Quecksilber abgesperrten Gemenge von 9,76 Ccm. CO und 2,48 Ccm. O so viel Wasser aufsteigen, dass ein mit Platinmohr gefülltes Glasgefässchen, welches ich gleichfalls dorthin brachte, von einer etwa einen Millimeter dicken Wasserschicht bedeckt war. Das Gefässchen ($\frac{1}{2}$ Ccm. im Lichten) fasste etwa 3 Mal mehr Platinmohr, als ich in anderen Versuchen nöthig gefunden hatte, um das Doppelte der hier angewendeten Kohlenoxydmenge bloss durch den im Platin enthaltenen Sauerstoff vollkommen zu verbrennen. Es war also bei Weitem genug Sauerstoff vorhanden, um sämtliches Kohlenoxyd zu oxydiren, d. h. um 9,76 Ccm. Kohlensäure zu erzeugen. Nach Verlauf von 7 Tagen betrug das Volum des Gasgemenges (nach Abzug des Gefässes mit Platinmohr) 11,33 Ccm.; die Contraction desselben belief sich also auf 0,91 Ccm. Der grösste Theil des Gemenges wurde nun in ein anderes Absorptionsrohr übergefüllt, der Kohlensäuregehalt desselben bestimmt und hieraus die Menge der gesammten während der Versuchsdauer erzeugten Kohlensäure berechnet. Es fanden sich 1,08 Ccm. CO₂ statt 9,76 Ccm., die sich bei Abwesenheit des Wassers in wenigen Stunden gebildet hätten. Da die Contraction bedeutender ist, als der verbrannten Kohlenoxydmenge entspricht, so kommt die Differenz auf Rechnung des vom Platin durch das Wasser hindurch absor-

Versuche vermöge der Anziehung zwischen dem Kohlenoxyd und dem im Platin verdichteten Sauerstoff nicht sowohl ersteres zu letzterem als vielmehr letzteres zu ersterem in die Atmosphäre zurückwandert. Meinetwegen; immerhin bleibt es nur der vom Platin absorbirte Sauerstoff, welcher das Kohlenoxyd verbrennt. Dass der Blutsauerstoff solchen Anziehungen nicht Folge leisten kann, folgt aus den so eben im Text angeführten Gründen ohne Weiteres; wir wissen ausserdem, dass das Blut CO zu absorbiren vermag.

birten Sauerstoffes. Man sieht hieraus, von welcher Bedeutung es selbst für die Wirkung des Platins ist, wenn dasselbe wie das Blutkörperchen durch eine Flüssigkeitsschicht von dem zu verbrennenden Gase abgesperrt ist.

Allein es fand sich doch immer noch im Gasraume über dem Platin Kohlensäure, während dieses nach Pokrowsky bei Anwendung des Blutes nicht der Fall sein soll. Dass die unter dem Wasser gebildete Kohlensäure, die dort durch Nichts gehalten wird, in den kohlensäurefreien Raum hineindiffundirt, ist nun zwar durchaus nicht wunderbar, allein ich will zeigen, dass unter Verhältnissen, welche denen im Blute noch analoger sind, die von der Wirkung des Platins und des Blutes abhängigen Erscheinungen im Pokrowsky'schen Versuche vollkommen übereinstimmen. Dazu war nöthig, dem Platin eine Substanz beizugesellen, welche Ozon absorbirt, ferner eine solche, welche CO_2 bindet, und endlich musste das ganze Gemenge wieder unter Wasser gehalten werden.

Ich suchte diesen Forderungen nachzukommen, indem ich ebensoviel Platinmohr, als zum letzterwähnten Versuche verwendet worden, mit etwa der sechsfachen Menge Limatura ferri verrieb und dieses Gemenge in einem passenden Gläschen in die Absorptionsröhre brachte, in welcher sich bereits die nöthige Menge Wasser nebst einem Gemenge von 9,40 Ccm. CO und 2,38 Ccm. O befanden. Es war dasselbe Gasgemisch, von welchem ein Theil bereits zum vorigen Versuche benutzt worden war. Das Eisen sollte als Ozonabsorbent wirken, und da dasselbe zugleich im Ueberschuss vorhanden war, so war zu hoffen, dass es nur zur Entstehung von Eisenoxydul käme, durch welches die etwa gleichzeitig aus der Verbrennung von Kohlenoxyd entstehende Kohlensäure gebunden werden konnte.

Gleichfalls nach 7 Tagen wurde das Gas, dessen (leider nicht gemessene) Contraction viel beträchtlicher war als im letzten Versuche, in eine andere Röhre übergefüllt und analysirt; es enthielt keine Spur von Sauerstoff oder Kohlensäure, bestand demnach nur aus Kohlenoxyd. Zum Rückstand in der ursprünglichen Absorptionsröhre wurde, um etwa gebildetes kohlensaures Eisenoxydul zu zersetzen, eine kleine Menge sehr verdünnter Schwefelsäure gebracht, wodurch natürlich zugleich auch Wasserstoffentwicklung bewirkt wurde. Als die Entwicklung stillstand, wurde das Gas gemessen,

ein Theil davon abgefüllt, analysirt und aus dem gefundenen Kohlensäuregehalt die absolute Menge der durch die Schwefelsäure freigemachten Kohlensäure berechnet, dieselbe betrug 0,50 Ccm. statt 9,40 Ccm., die sich unter anderen Verhältnissen durch Vermittelung des Platins gebildet hätten. Da nun sämtlicher Sauerstoff (2,38 Ccm.) aus dem ursprünglichen Gasgemenge geschwunden war, so hatte nur der kleinste Theil desselben zur Verbrennung des Kohlenoxydes gedient; alles Uebrige und wohl auch der im Platinmohr selbst enthaltene Sauerstoff war zur Oxydation des Eisens verbraucht worden.

Indem ich nun bloss auf das Gas aufmerksam bin, welches über der Flüssigkeit zurückblieb, finde ich gar Nichts, wie Pokrowsky beim Blute; danach wäre es mit den ozonisirenden Eigenschaften des Platins nun auch Nichts. Betrachte ich jedoch das Gemenge von Platin, Eisen und Wasser, so finde ich 1) dass sich Kohlensäure gebildet hat, also Kohlenoxyd verbrannt ist, was ja durch den gewöhnlichen Sauerstoff allein nicht bewirkt wird; danach bleibt es bei den ozonisirenden Eigenschaften des Platins; ich finde 2) dass die Menge der gebildeten Kohlensäure trotz sieben tägiger Versuchsdauer gering ist; 3) dass dieselbe in einer chemischen Verbindung mit einem Bestandtheil des Gemenges auftritt; 4) dass viel mehr Sauerstoff verbraucht worden ist, als der Menge der gebildeten Kohlensäure entsprach, weil es ausser dem Kohlenoxyd noch andere Dinge zu verbrennen gab, — ich finde also schliesslich — unter ähnlichen äusseren Umständen — Alles wie beim Blute. Wird nun das Platin aus der Reihe der Sauerstofferreger gestrichen, oder wird das Blut in diese Reihe aufgenommen? — Es scheint mir, dass in Folge der Angriffe Pokrowsky's der Vergleich der Blutkörperchen mit dem Platin an Festigkeit nur gewonnen hat.

3. Pokrowsky bespricht nun auch des Breiteren die von mir gefundene Reaction des Blutes gegen das Guajakharz, die er für unsicher, schwankend und Nichts beweisend erklärt. Bevor ich jedoch die von ihm beigebrachten Gründe prüfe, will ich angeben, wie eine Guajaktinctur beschaffen sein soll, um zu derartigen Versuchen tauglich zu sein. Ich wiederhole hiermit nur Schönbein's und meine früheren Angaben, und ich thue es, um Solchen, die etwa meine und Pokrowsky's sich widersprechende

Beobachtungen selbst begreifen wollen, diese Controlle zu erleichtern.

Eine brauchbare Guajaktinctur muss frisch bereitet sein, sie darf höchstens 3 — 4 Wochen alt zu Versuchen mit Blut verwendet werden. Dass eine Substanz wie das Guajakharz bei langem Stehen sich verändert, hat nichts Auffallendes an sich und raubt den Reactionen der frischbereiten Lösung nicht ihren Werth. Weil auch das feste Harz beim Stehen an der Luft im Laufe der Zeit an seiner Oberfläche sich verändert, so ermahnt Schönbein ferner, zur Bereitung der Tinctur keine oberflächlichen Stücke zu verwenden. Die Zubereitung der Tinctur, namentlich die Auflösung des Harzes muss unter Zutritt einer geringen Menge atmosphärischer Luft stattfinden, und ist dieses versäumt worden, so lässt man die Tinctur in einer unverschlossenen Flasche etwa 10 — 15 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen.

Man Sorge ferner für die Reinheit des zur Bereitung der Tinctur benutzten Alkohols. Ist derselbe auch nur spurenweise durch Substanzen verunreinigt, welche wie das Terpenthinöl, der Aether, selbst verdichteten Sauerstoff enthalten, dessen Uebertragung auf das Guajakharz durch Hämoglobin vermittelt wird, so treten bei Zusatz von Blut Erscheinungen auf, die dasselbe an und für sich gar nicht im Gefolge hat. Dieselbe Erfahrung habe ich Gelegenheit gehabt bei einer Tinctur zu machen, zu deren Darstellung eingestandenermaassen nicht rectificirter Alkohol gedient hatte. Man überzeugt sich von der Reinheit des Spiritus leicht, wenn man zu 3 — 4 Ccm. der Tinctur ein Paar Tropfen verdünntes Blut setzt. Stellt sich nach einiger Zeit eine Blaufärbung derselben ein, so war der Alkohol durch oxydirende Substanzen verunreinigt.

Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregeln erhält man immer eine mit vollkommener Sicherheit auch gegen das Blut reagirende Tinctur. Die von mir mit Vorthail zu dieser Reaction benutzte Tinctur besteht gewöhnlich aus 1 Theil Harz und 5 — 8 Theilen Alkohol.

Je länger die Guajaktinctur gestanden hat, desto geringer ist ihre Empfindlichkeit und eines desto kräftiger wirkenden Oxydationsmittels bedarf es, um die Reaction herbeizuführen. Da das Blut, verglichen mit den übrigen gebräuchlichen Oxydationsmitteln, sehr schwach wirkt, so beobachtet man nicht selten, dass eine

Tinctur, welche durch die letzteren noch gebläut wird, gegen Blut nicht mehr reagirt; dieselbe ist alsdann zu Versuchen mit Blut bereits unbrauchbar geworden. Ebenso wird nach noch längerem Stehen die Guajaktinctur unempfindlich gegen Platinschwamm, während sie gegen andere Ozonträger, z. B. gegen Bleisuperoxyd noch mit vollkommener Deutlichkeit reagirt.

Benetzt man ein Stück Fliesspapier mit einer frisch bereiteten, höchstens 2—4 Tage alten Guajaktinctur, so sieht man, dass der ursprünglich gelbbraune Fleck nach Verlauf von etwa 24 Stunden einen schwachen Stich in's Grüne annimmt, nach weiteren 24 Stunden wird er dunkelgrün; dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, tritt diese Farbenveränderung innerhalb 8—12 Stunden ein. Eine deutliche Bläuung, wie sie unter Mitwirkung eines Blutstropfens in wenigen Augenblicken auf das Schönste hervortritt, habe ich auf diese Weise jedoch, trotz acht Tage lang fortgesetzter Beobachtung nie zu Stande kommen sehen. Es ist möglich, dass das Papier vermöge des in seinen Poren verdichteten Sauerstoffes jene schwache Farbenveränderung des Harzes bewirkt. Bei längerem Stehen färbt sich auch das massive Harz bloss durch die allmähliche Einwirkung der atmosphärischen Luft nach und nach oberflächlich grünlich-blau; desshalb wird aber Niemand bei der momentan eintretenden Reaction gegen Ozon dem Zweifel Raum geben, ob man es hierbei nicht vielleicht bloss mit einer Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes zu thun habe, um so weniger, da die letztere nicht bloss mit Rücksicht auf die Zeit, sondern auch mit Rücksicht auf die Intensität mit der des Ozons nicht im Entferntesten zu vergleichen ist. Ebenso ist auch die Wirkung des Papieres, wenn von einer solchen die Rede sein kann, gegenüber der des Blutes verschwindend klein und sie kommt nur zu Stande, so lange die Tinctur noch den äussersten Grad von Empfindlichkeit besitzt; lässt man dieselbe noch ein Paar Tage stehen, so verändert sie ihre Farbe auf dem Papier durchaus gar nicht mehr, während ein Tropfen Blut sofort die intensivste Bläuung bewirkt.

Nach den bisher entwickelten Anschauungen brauche ich wohl nicht mehr auszuführen, wesshalb ich nur diejenigen Versuche von Schönbein und His, in welchen sie das Blut mit den Ozonreagentien direkt mischten, für die im Princip richtigen hielt. Da

dieselben jedoch erfolglos blieben, so modificirte ich das Verfahren in einer Weise, welche die Zuverlässigkeit der Reactionen wenigstens nicht herabsetzte. Es lag doch gewiss nahe, anzunehmen, dass der Spiritus der Tinctur selbst ein für das Blut schädliches Moment abgeben konnte, und ich beseitigte daher diesen Uebelstand, indem ich einen Streifen ungeleimtes Papier mit der Tinctur befeuchtete, den Spiritus abdunsten liess und das Blut auf die zurückbleibende noch feuchte Harzschicht brachte; so gelang die Reaction. Da es bei derselben doch nur auf die Bläuung des Harzes ankam und die Gegenwart oder Abwesenheit des Alkohols keinen Einfluss übte auf den Werth der Reaction, so war der Beweis für die ozonisirenden Eigenschaften des Blutes geliefert, so weit man die Farbenveränderung des Guajakharzes überhaupt als beweiskräftig anzusehen gewillt war.

Ich will von meinem Versuche mit Indigolösung absehen, weil es eben nur ein einziger war. Was den Jodkaliumstärkekleister anbetrifft, so war für mich maassgebend, dass die Reaction desselben gegen Ozon durch Eiweisssubstanzen in hohem Grade erschwert und, wenn die letzteren in grösserer Menge vorhanden sind, selbst vollkommen behindert wird. Diess liegt daran, dass das freierwirdende Jod vom Eiweiss und nicht vom Amylum absorbirt wird und ich beobachtete weiter, dass die Substanz der Blutkörperchen eine noch bedeutend grössere Affinität zum Jod besitzt als das Hühner- und Serumeiweiss; erst wenn die Albuminate damit gesättigt sind, tritt das Jod an das Amylum*). Offenbar konnte die Reactionslosigkeit dieses Kleisters gegen Blut in diesen Verhältnissen begründet sein. Ich suchte nun die Empfindlichkeit des Reagens zu steigern, indem ich den Kleister ansäuerte, wodurch Jodwasserstoff erzeugt wurde; bei der leichten Zersetzlichkeit desselben konnte man eher erwarten, dass durch die oxydirende Einwirkung der Blutkörperchen so viel Jod freigemacht würde, dass nach Sättigung der Eiweissbestandtheile des Blutes auch noch ein Ueberschuss für das Amylum nachbliebe. Später habe ich gezeigt, dass auf diese Weise nicht bloss die Empfindlichkeit des Reagens, sondern auch zugleich die Wirksamkeit des Blutes gesteigert wird,

*) Es ist ausserdem natürlich auch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, dass durch die Eiweisssubstanzen als Ozonabsorbenten die Zersetzung des Jodkaliums durch Ozon beeinträchtigt werden kann.

weil das aus der Säurezersetzung des Hämoglobins hervorgehende Hämatin, wie Controlversuche mit Guajakharz ergaben, bedeutend stärker oxydirend wirkt als das Hämoglobin. Vielleicht beeinträchtigt die Säure auch die ozon- oder jodabsorbirenden Eigenschaften der Albuminstoffe, genug, auf diese Weise gelingt die Reaction. Ich gebe nun Kühne und Scholz gern zu, dass dieselbe insofern noch nicht sicher ist, als der Kleister zugleich ein Reagens auf Nitrite ist, allein andererseits ist uns von der Existenz salpetrigsaurer Salze im Blute nichts bekannt, und es müssten ferner diese Salze nur in den Blutkörperchen enthalten sein, weil nur durch das Gesamtblut die Bläuung des angesäuerten Jodkaliumstärkeklisters bewirkt werden kann, niemals durch das Serum. So lange solche Salze nicht in den Blutkörperchen demonstriert worden sind, kann die Reaction gegen den Kleister wenigstens nicht ganz ad acta gelegt werden. Sie könnte unter Umständen wichtig werden, wenn es gelänge, durch besondere Versuche, die, glaube ich, nicht schwer anzustellen sind, den eben erwähnten Einwand zu beseitigen*).

Weniger zweifelhaft erscheint jedenfalls die Reaction gegen das Guajakharz. Ich habe schon gesagt, dass ich den Wunsch nach Vermehrung der für das Blut passenden Ozonreagentien theile, ebendesshalb wird man es aber auch natürlich finden, wenn ich die wenigen, die wir besitzen, gegen unbegründete Einwände, wofür ich die von Pokrowsky gegen das Guajakharz erhobenen halte, in Schutz nehme.

Es ist mir sehr wohl bewusst, dass das Guajakharz, abgesehen vom freien Ozon, auch noch durch eine Reihe anderer Substanzen, wie Chlor, Brom, Jod, salpetrige Säure, Jodsäure, die Hyperoxyde der Metalle, u. s. w. gebläut wird. Allein Jedermann wird zugeben, dass, in Bezug auf die Reaction des Harzes gegen Blut, die Annahme, dass man es dabei mit der Wirkung des

*) In Wundt's Physiologie, Erlangen 1867, S. 267, findet sich folgende Stelle: „Die Erzeugung von Ozon im Blute ist von Schönbein und His nachgewiesen und neuerdings von A. Schmidt bestätigt worden.“ Acceptirt nun Wundt diesen Nachweis als gültig, so wird es ihm auch leicht werden, sich zu überzeugen, dass derselbe nicht von Schönbein und His, die in ihren betreffenden Arbeiten selbst erklären, zu keinem Resultate gelangt zu sein, her stammt, sondern von mir.

Blutsauerstoffes zu thun hat, die zunächst liegendste und natürlichste ist. Auf einen Gehalt des Blutes an freiem Chlor, Brom, Jod u. dgl. wird man die Reaction nicht leicht beziehen wollen. Immerhin war es aber erforderlich, die Abhängigkeit der Reaction vom Blutsauerstoff auch durch den Gegenversuch zu demonstrieren, d. h. es musste gezeigt werden, dass bei Anwendung ganz sauerstofffreien Blutes die Reaction ausbleibt, wobei natürlich, damit das Blut seinen Sauerstoffverlust nicht ersetzt, auch dafür gesorgt werden musste, dass die Luft über dem Blute durchaus keinen Sauerstoff enthielt. Dieser Versuch ist bekanntlich von Kühne und Scholz mit Erfolg angestellt worden. Man sollte nun erwarten, dass derjenige, welcher trotzdem die Betheiligung des Blutsauerstoffes an der Bläuung des Harzes läugnet und den naheliegenden Schluss auf den Zustand dieses Sauerstoffes zurückweist, gewichtige Gründe dafür vorzubringen habe. Inwieweit dieses bei Pokrowsky der Fall ist, werden wir bald sehen; hier constatiere ich nur beiläufig, dass Pokrowsky, der die Bläuung des Harzes von allen möglichen anderen Dingen, nur nicht vom Blutsauerstoff abhängig machen möchte, auf eine Diskussion jener für die vorliegende Frage wichtigen von Kühne und Scholz festgestellten Thatsache sich gar nicht einlässt.

Die beiden genannten Forscher zeigten, dass Kohlenoxydblut in einer sauerstofffreien Atmosphäre des Guajakpapier nicht bläut; sowie aber dem Sauerstoff der Zutritt zum Reagens gestattet wurde, stellte sich die Reaction alsbald ein. Dieses beweist die Nothwendigkeit des Sauerstoffes für den Eintritt der Reaction; da aber das Kohlenoxyd durch Sauerstoff aus dem Blute nicht verdrängt wird, so gewinnt es zugleich den Anschein, als ob das Hämoglobin doch nicht bloss den eigenen, sondern auch den atmosphärischen Sauerstoff zu erregen vermag. Ich werde jedoch weiterhin zeigen, dass der Versuch einer anderen Erklärung unterliegt und den Satz, dass das Blut wie das Platin nur den absorbirten Sauerstoff in gesteigerte chemische Thätigkeit versetzt, nicht umstösst.

Pokrowsky beginnt seine Kritik über den Werth der Reaction des Blutes gegen das Guajakharz mit der Behauptung: „nicht jedes Blut, nicht jede Tinctur und auch nicht jede Papiersorte sind im Stande, die Reaction zu zeigen“*). Ich erwidere darauf, jede

*) a. a. O. S. 487.

Tinctur, welche den oben angeführten Vorschriften gerecht wird, gibt die Reaction; wenn sie in Pokrowsky's Versuchen ausgeblieben ist, so beweist das nur, dass er eine unbrauchbar gewordene Tinctur benutzt hat. Ferner frage ich Pokrowsky, warum er denn nicht diejenigen Blutarten bezeichnet hat, welche die Reaction nicht bewirken sollen; man sucht in der ganzen Arbeit vergeblich danach. Pokrowsky will die eintretende Bläuung des Harzes theils von der oxydirenden Wirkung des porösen Papieres ableiten, theils aber nimmt er an, es könnte im Blut durch Oxydation aus dem Papier eine Substanz sich bilden, welche mit dem Guajakharze eine blaue Verbindung einging. Nun, es wäre doch interessant zu erfahren, dass es Blutarten gibt, welche, im Unterschiede von anderen Arten, jene oxydirende Wirkung des Papieres geradezu behindern, oder in welchen diese Substanz nicht entstehen sollte. Ich ersuche daher Pokrowsky, diejenigen Blutarten zu nennen, welche die in Rede stehende Reaction nicht herbeiführen sollen; ich meine natürlich nur rothes Blut.

Pokrowsky entgegen behaupte ich: jedes Blut gibt die Reaction, und wenn er etwas Anderes beobachtet hat, so hat es wiederum an seiner Tinctur gelegen; was aber die Folge einer ganz bestimmten, in der Unbrauchbarkeit seiner Tinctur gelegenen Ursache war, das ist für Pokrowsky Veranlassung gewesen, die Reaction sowohl von Seiten der Tinctur als von Seiten des Blutes zu bemängeln.

Im weiteren Verlaufe bezeichnet nun Pokrowsky die Reaction wiederholentlich als schwankend und unsicher, womit doch gesagt sein soll, dass sie unter den gleichen äusseren Bedingungen bald eintritt bald aber auch nicht. Ausser der eben citirten Behauptung wird aber keine weitere Begründung für diese Bezeichnung beigebracht; denn dass die Reaction unter gewissen anderen und zwar ganz bestimmten und Pokrowsky bekannten anderen Bedingungen, z. B. nach seiner Angabe auf Glas nicht eintreten soll, das kann keinesfalls als Grund gelten, um dieselbe in der Form, wie ich sie vorgeschlagen, und dazu gehörte das Papier, schwankend und unsicher zu schelten.

Pokrowsky meint nun aber weiter, eben das von mir angewendete Fliesspapier sei nicht unschuldig bei der Bläuung des Harzes. Auf dichtem, geglättetem Papier gelinge die Reaction

kaum oder gar nicht, auf metallischen und gläsernen Oberflächen bleibe sie ganz aus. Dagegen trete sie auf der Oberfläche poröser Substanzen ohne Zuthun des Blutes ganz von selbst auf, so ausser dem Papier auf chemisch reinem Sande, auf porösen Thonplatten, Glaspulver, Asbest, Kreide, Bimstein*).

Um sich eine Vorstellung davon zu machen, welche Dinge Pokrowsky hier in Bezug auf ihre Wirkung auf das Guajakharz zusammenstellt, braucht man nur folgenden einfachen Versuch zu machen. Man überzeuge sich, dass die anzuwendende Guajaktinctur auf Fliesspapier unter Mitwirkung eines Blutstropfens schnell und intensiv gebläut wird, und lasse nun rasch nach einander einen Tropfen dieser Tinctur auf eine poröse Thonplatte und auf ein Stück Fliesspapier fallen, und man wird sehen, dass die benetzte Thonstelle im Moment der Berührung blau wird, während der Fleck auf dem Papier bei tagelanger Beobachtung seine gelbbraune Farbe beibehält, oder unter den vorerwähnten Umständen höchstens grau wird. Ebensowenig wie auf Papier habe ich das Guajakharz sich auf Glaspulver bläuen sehen. Pokrowsky stellt hier Substanzen zusammen, die nichts anderes mit einander gemein haben, als dass sie porös sind. Bei ihrer Wirkung auf das Guajakharz, die doch offenbar nur eine Folge des von ihnen absorbirten Sauerstoffes ist, kommt es aber nicht bloss auf die Porosität an, sondern hauptsächlich auf die Materie, welche die Eigenschaft der Porosität besitzt, sonst müssten ja alle porösen und pulverförmigen Substanzen wie der Platinmohr oxydirend wirken.

Es ist mir seit lange bekannt, dass es ausser dem Platinschwamm noch andere poröse Substanzen gibt, welche die auf sie geträufelte Guajaktinctur augenblicklich bläuen. Betreffende Versuche habe ich namentlich mit Kohle und mit Thon schon vor Jahren angestellt. Es lässt sich auch sehr leicht zeigen, dass die Reaction von dem durch diese Substanzen absorbirten Sauerstoff herrührt. Auf einer Thonplatte, die zur Verjagung des Sauerstoffes gegläht, dann noch glühend unter Wasser gebracht worden ist und daselbst einige Zeit gelegen hat, verändert sich die aufgeträufelte Guajaktinctur anfangs gar nicht; indem nun aber das Wasser in dem Thon verdunstet und dafür Sauerstoff absorbirt

*) a. a. O. S. 488.

wird, stellt die Bläuung allmählich sich ein. Um die Fällung des Harzes zu verhindern, muss das die Oberfläche der Thonplatte bedeckende Wasser vor dem Aufträufeln der Tinctur mit Löschpapier abgenommen werden. Bringt man ein so behandeltes Thonstück in eine Absorptionsröhre, welche über Quecksilber reinen Sauerstoff und einige Tropfen Guajaktinctur enthält, durch welche das aufsteigende Thonstück benetzt wird, so findet man letzteres nach einiger Zeit gebläut; die Reaction erfolgt aber langsamer als in freier Luft, weil das Wasser im Thon im engen Raum der Röhre nicht hinreichend verdunsten kann. In einer Röhre hingegen, die nicht Sauerstoff, sondern Stickstoff enthält, verändert trotz des Thones die Tinctur ihre Farbe gar nicht.

Es ist also sicher, dass es ausser dem feinvertheilten Platin noch andere poröse Substanzen gibt, welche durch den von ihnen absorbirten Sauerstoff die Guajaktinctur schnell und intensiv zu bläuen vermögen, und desshalb nicht geeignet sind als Unterlage zu dienen, um die Bläuung des Guajakharzes durch Blut zu demonstrieren; es ist aber ebenso sicher, dass das poröse Papier nicht zu diesen Substanzen gehört. Ich habe bereits angegeben, inwieweit von einer oxydirenden Wirkung des Papiers auf das Guajakharz überhaupt gesprochen werden kann; es ist leicht ersichtlich, dass eine so unbedeutende und spät auftretende Farbenveränderung uns keinen Augenblick zweifelhaft machen kann über die Versuche der so deutlichen Reaction, welche sich unmittelbar nach Hinzubringen eines Blutstropfens zum Guajakpapier einstellt, um so weniger als die Guajaktinctur in kurzer Zeit so viel an Empfindlichkeit einbüsst, um durch die Einwirkung des Papiers allein nicht die geringste Farbenveränderung zu erleiden, dann aber immer noch mit der grössten Deutlichkeit die Reaction gegen Blut gibt. Von der Richtigkeit des Gesagten kann sich Jeder überzeugen, der sich die Mühe nimmt zwei mit Guajaktinctur befeuchtete Papierstreifen, nachdem er zu dem einen einen Tropfen Blut oder Hämoglobininlösung gebracht, zu beobachten. Selbst Pokrowsky sieht sich genöthigt zuzugestehen, dass die Reaction durch die Gegenwart des Blutes „befördert“ werde.*)

*) a. a. O. S. 488. Diese Beförderung der oxydirenden Wirksamkeit des Papiers durch Blut äussert sich aber so, dass die Bläuung nicht etwa in

Wenn aber die Reaction auf porösem Papier bei Abwesenheit des Blutes entweder gar nicht oder doch in so geringem Grade auftritt, dass sie gegenüber den durch Blutzusatz hervorgerufenen gar nicht in Betracht kommt, so fragt sich, ob für ein solches Verhältniss der geeignete Ausdruck ist: das Blut befördert die Wirkung des Papiers. Pokrowsky will beobachtet haben, dass mit gesättigter Jodkaliumlösung gemengter Stärkemehlekleister, auf poröses Papier gestrichen, sich nach einiger Zeit in Folge der oxydirenden Wirkung des Papiers blau färbt; nach meinen Erfahrungen, die sich freilich auf stark verdünnte Jodkaliumlösungen beziehen, ist auch diese Angabe nicht richtig, vorausgesetzt, dass chemisch reines Jodkalium zur Anwendung kommt, allein ich lasse sie gelten. Derselbe auf Papier gestrichene Kleister, in elektrisirten Sauerstoff getaucht, wird nun aber im Augenblick schwarzblau. Wird nun Pokrowsky sagen: das macht eigentlich das Papier, höchstens „befördert“ der elektrisirte Sauerstoff die Wirkung des Papiers. Wenn das Papier durch den in seinen Poren verdichteten Sauerstoff das Guajakharz zu oxydiren vermag, warum soll es das Blut vermöge des Sauerstoffgehaltes nicht auch können? Es ist doch nicht schwierig sich vorzustellen, dass die nach Blutzusatz so energisch auftretende Reaction mit der angeblichen, jedenfalls äusserst schwachen, oxydirenden Wirksamkeit des Papiers gar Nichts überhaupt zu thun hat und ganz unabhängig von derselben erzeugt wird. Berücksichtigen wir bei Beurtheilung einer Wirkung denn nur deren Qualität und gibt uns ihre Quantität etwa gar keinen Aufschluss über das Woher derselben? —

Pokrowsky's Angabe, es finde keine Bläuung des Guajakharzes, trotz der Gegenwart von Blut, Statt, wenn man die Tinctur statt auf porösem Papier auf Substanzen mit glatten Oberflächen, z. B. auf Glas eindunsten lässt, würde allerdings, wenn sie richtig wäre, gegen die Beweiskraft dieser Reaction in's Gewicht fallen; sie ist aber falsch. Die Reaction tritt mit vollkommener Sicherheit auch auf dem Glase ein, vorausgesetzt, dass man eine frisch bereitete, empfindliche Tinctur verwendet und das Blut erst nach möglichst vollständiger Verdunstung des Alkohols hinzuthut.

der nächsten Umgebung des Blutstropfens stärker erscheint als auf den übrigen Theilen des Guajakpapiers, sondern dass sie nur als ein den Blutstropfen umgebender blauer Ring auftritt.

Man bringe etwa 15 Tropfen concentrirter Guajakinctur (5 Theile Alkohol, 1 Theil Harz) auf einen Objektträger und lasse die Verdunstung so weit fortschreiten, bis die syrupös gewordene aber noch vollkommen durchsichtige Masse bei Sicherstellung der Glastafel keine Wellen mehr zeigt. Dieses ist der richtige Zeitpunkt für die Reaction, einige Augenblicke später befindet sich nur noch eine trockene undurchsichtige Harzschicht auf dem Glase, die nicht mehr gebläut werden kann, weder durch Blut noch auch selbst durch Platinmohr. Ebenso wie auf dem Papier erweist sich also auch hier ein gewisser Feuchtigkeitsgrad des Harzes für das Gelingen der Reaction als nothwendig. *) Bringt man nun im angegebenen Stadium der Eindunstung rasch einen Tropfen Blut hinzu und verrührt denselben mit der eingedickten Tinctur, wobei das Harz durch das Blutwasser ausgeschieden wird, so erhält man ein schön blaues Magma; in andren Fällen erscheint das Gemenge blau gesprenkelt und umgeben von einem feinen blauen Begrenzungsstreifen. Noch besser gelingt die Reaction, wenn man statt normalen Blutes etwa 5 bis 10 Mal gewässertes anwendet. Um die Farbenveränderung deutlich zu sehen, gebe man der Glastafel eine Unterlage von weissem Papier.

Da nun Pokrowsky das Glas nicht in ähnlicher Weise wie das Papier für den Eintritt der Reaction wird verantwortlich machen wollen, weil, wie er selbst angibt, eine spontane Farbenveränderung des Harzes auf dem Glase niemals stattfindet, so wird er auch zugeben müssen, dass nur das Blut als Ursache dieser Wirkung übrigbleibt. Der Versuch mit der Glastafel beweist also nicht, wie Pokrowsky will, die Unabhängigkeit der Reaction vom Blute und die Abhängigkeit vom Papier, sondern im Gegentheil die Abhängigkeit derselben vom Blute und ihre Unabhängigkeit vom Papier.

Ich glaube angeben zu können, wodurch Pokrowsky zu der irrigen Annahme, dass die Bläuung des Guajakharzes durch Blut auf einer Glastafel nicht gelinge, geführt worden ist. Zum Gelingen der Reaction auf glatten Oberflächen ist nämlich eine grössere Empfindlichkeit des Reagens nöthig als bei Anwendung

*) Ebenso gibt v. Babo an, dass trocknes Jodkalium durch freies Ozon nur sehr wenig angegriffen wird.

porösen Papiere. Da nun die Guajakinctur beim Stehen nach und nach immer unempfindlicher wird, so tritt schliesslich eine Periode ein, in welcher die Reaction, mag man normales oder verdünntes Blut anwenden, nicht mehr auf dem Glase, wohl aber noch auf dem Papier gelingt; ein Zeitraum von höchstens zwei Wochen genügt, um die Reactionsfähigkeit der Tinctur bis zu diesem Grade abzustumpfen. In Bezug auf eine solche, relativ unwirksam gewordene, Tinctur hat es also mit Pokrowsky's Angabe über das widersprechende Verhalten derselben auf glatten und auf porösen Oberflächen seine Richtigkeit.

Dieser Widerspruch kann aber nicht durch Berufung auf die oxydirende Wirkung des Papiers gelöst werden, weil dieselbe zu unbedeutend ist, um die beim Hinzubringen eines Blutstropfens eintretende Reaction zu erklären, noch mehr aber weil eine solche nicht mehr ganz frische, auf dem Glase gegen Blut nicht reagierende Tinctur auch bereits zu unempfindlich geworden ist, um durch das Papier allein irgend sichtbar verändert zu werden.

Die Ursache der auf dem Papier eintretenden Bläuung muss also auch hier in's Blut gesetzt werden, und da die Reaction auf dem Glase ausbleibt, so ist klar, dass das Papier, gewisse dem letzteren abgehende Eigenschaften besitzt oder gewisse Bedingungen erfüllt, durch welche die oxydirende Wirksamkeit des Blutes soweit gesteigert wird, um die Reaction auch bei einer relativ unempfindlichen Tinctur zu bewirken. Man wird hierbei zunächst an die Porosität denken müssen und es fragt sich, ob das Blut, indem es sich in's Papier einsaugt, nicht gewisse Veränderungen erleidet, welche mit einer Steigerung jener Eigenschaft Hand in Hand gehen. Es war also zu versuchen, ob das Blut nicht etwa durch blosse Berührung mit porösem Papier die Fähigkeit erlangt, eine Guajakinctur, gegen welche es sich auf glatten Oberflächen ursprünglich unwirksam verhielt, nun doch auf einer solchen Oberfläche zu bläuen. Dieses ist in der That der Fall.

Wenn man Fliesspapier mit Blut tränkt, sich dann, sobald das Eintrocknen beginnt, einen peripherischen Streifen abschneidet, denselben zerkleinert und mit Wasser extrahirt, so erhält man eine Blutlösung, welche mit vollkommener Sicherheit das Guajakharz auf gläsernen Oberflächen bläut, auch wenn die Reaction mit dem ursprünglichen Blute misslang. So lange die angewendete

Tinctur noch empfindlich genug ist, um auf dem Papierstreifchen zu reagiren, so lange gelingt bei dieser Behandlung des Blutes auch die Reaction auf einer Glasplatte.

Während normales Blut auf dem Guajakpapierstreifen nur einen peripherischen blauen Ring erzeugt, wird dasselbe durch gewässertes Blut in der ganzen Ausdehnung der Benetzung gebläut; daraus ist zu entnehmen, dass die Veränderung, welche das Blut im Papier erleidet, dort auf die Peripherie beschränkt bleibt, während sie sich hier auf die gesammte verdünnte Blutquantität erstreckt. Dem entspricht, dass beim Eintrocknen normalen Blutes auf Fliesspapier nur der äusserste peripherische Theil des Blutfleckes ein zur eben beschriebenen Reaction taugliches Wasserextract gibt, bei Anwendung verdünnten Blutes dagegen die ganze das Papier tränkende Blutmasse.

Das Spectrum der auf die angegebene Weise dargestellten Blutlösungen zeigt den Hämatinstreifen; derselbe ist um so deutlicher entwickelt und die Oxyhämoglobinstreifen treten um so mehr zurück, je längere Zeit das Trocknen im Papier gedauert hat und je verdünnter das Blut war. Nach Hoppe-Seyler haben wir es hier neben noch unzersetztem Hämoglobin mit Methämoglobin zu thun, welches optisch mit dem Hämatin in saurer Lösung identisch ist.

Dass mit dieser im Papier eintretenden Zersetzung des Blutfarbstoffes eine Steigerung seiner oxydirenden Eigenschaften Hand in Hand geht, ersieht man daraus, dass die Reaction auf dem Glase um so besser gelingt, je deutlicher der Hämatinstreifen hervortritt, hiermit stimmt auch meine frühere Erfahrung, dass das Hämatin das Guajakharz ungleich kräftiger bläut als das Hämoglobin überein. Andererseits genügt schon der geringste Grad der Zersetzung, um dem Blute die Fähigkeit zu ertheilen eine relativ unempfindliche Guajaktinctur auf glatten Oberflächen zu bläuen; zu diesem Behufe reicht es hin, das Blut 15—20 Stunden der Einwirkung einer Temperatur von 20 Grad auszusetzen.

Frisches Blut auf einer Glastafel bei gewöhnlicher Temperatur stundenlang eingetrocknet, erleidet keine Zersetzung des Farbstoffes; da nun trotzdem die Reaction auf einer Glastafel mit frischem, unzersetztem Blute gelingt, so besitzt schon das normale Oxyhämoglobin die Fähigkeit das Guajakharz zu bläuen, den

Zersetzungsprodukten desselben kommt diese Eigenschaft aber in erhöhtem Grade zu. Die Bläuung des Guajakharzes auf porösem Papier ist also eine directe Wirkung des Blutes und nicht des Papiers, aber letzteres befördert diese Wirkung, indem es die Zersetzung des Blutfarbstoffes einleitet.

Es ist natürlich eine ganz andere Frage, inwiefern diese Erfahrungen über den Blutfarbstoff und dessen Zersetzungsprodukte Rückschlüsse auf physiologische Verhältnisse gestatten; hier handelt es sich für mich nur darum, zu zeigen, dass Pokrowsky keine genügenden Gründe beigebracht hat für die Annahme, es hänge die von mir gefundene Reaction des Blutes gegen das Guajakharz von irgend etwas Anderem ab, als vom Blutsauerstoff selbst. —

Ein Versuch mit einer nach dem Trocknen in Fliesspapier durch Extrahiren mit Wasser erhaltenen Blutlösung, welche im Spektrum nur noch schwache Spuren der Hämoglobinstreifen dagegen einen sehr deutlichen Hämatinstreifen zeigte, ergab, dass dieselbe ausserordentlich grosse Mengen Sauerstoff verzehrte. Nachdem ich den Gehalt dieser Lösung an fester Substanz durch Trocknen und Wägen bestimmt hatte, brachte ich eine gemessene Menge derselben über Quecksilber zu einer gemessenen Menge Sauerstoff und bestimmte nun, nach je 2 bis 3 Tagen, die Volumabnahme desselben; dieselbe ergab das Volum des verbrauchten Sauerstoffes, wovon jedoch diejenige Sauerstoffmenge, welche das Wasser der Lösung bei der Ablesungstemperatur gelöst enthalten konnte, in Abzug gebracht wurde. Der Rest war von den Blutbestandtheilen absorbirt worden und es liess sich nun berechnen, wie viel Sauerstoff diese Lösung bei einem Gehalt von 20 Gewichtsprocenten fester Substanz verzehrt hätte, d. h. wenn der Versuch mit Blut von gewöhnlicher Concentration angestellt worden wäre, dessen Farbstoff aber einer ebenso tiefeingreifenden Zersetzung wie in der angewendeten Lösung unterlegen. Es ergab sich, dass eine solche Flüssigkeit im Verlaufe von 8 Tagen 348, und von 12 Tagen 433 Vol. pCt. Sauerstoff verzehrt hätte. Von dem unzersetzten Blute wissen wir aber, dass dasselbe bei Zimmertemperatur seinen normalen Sauerstoffgehalt, also etwa 15—18 Vol. pCt. erst in ca 2 Tagen verzehrt.

Auf die Schicksale des von der zersetzten Blutlösung aufge-

nommenen Sauerstoffes habe ich meine Aufmerksamkeit noch nicht gerichtet; hier will ich nur darauf aufmerksam machen, dass, wenn Kohlensäure gebildet worden und in den Gasraum über der Flüssigkeit hinübergetreten ist, die obige auf die Volumabnahme des Gases gegründete Rechnung uns für die wahre Grösse der durch die zersetzte Blutlösung bewirkten Sauerstoffabsorption einen noch zu kleinen Werth gegeben hat.

Die bereits angeführte Beobachtung von Kühne und Scholz, dass Kohlenoxydblut, welches bekanntlich keinen Sauerstoff aufnimmt, bei Anwesenheit dieses Gases in der umgebenden Luft, das Guajakpapier schnell und intensiv bläut, findet jetzt, ohne dass man an eine Erregung des freien Sauerstoffes zu denken braucht, ihre leichte Erklärung, sobald sich nachweisen lässt, dass beim Eintrocknen von Kohlenoxydblut auf porösem Papier dieselbe Zersetzung eintritt wie bei Anwendung von Sauerstoffblut und dass das Zersetzungsprodukt ebenso kräftig Sauerstoff absorbiert, wie das des letzteren. Diess ist in der That der Fall. Das Wasserextrakt von Kohlenoxydblut, welches auf Fliesspapier getrocknet war, gab genau dasselbe Spektralbild, wie das von Sauerstoffblut, dasselbe bläute wie dieses die auf einer Glastafel eingedunstete Guajakinctur, es absorbierte ferner soviel Sauerstoff, dass, bei einem Gehalt von 20 pCt. an fester Substanz, die aufgenommene Menge dieses Gases 424 Vol. pCt. betragen hätte. Hieraus geht hervor, dass die Reaction des Kohlenoxydblutes gegen das Guajakharz auf Nichts anderes zu beziehen ist, als auf den vom Zersetzungsprodukte des Kohlenoxydhämoglobins absorbierten Sauerstoff.

Ich habe schon gesagt, dass die Entfernung des für den Werth der Guajakreaction gleichgiltigen Alkohols eine nothwendige Bedingung zur Herbeiführung derselben durch Blut bildet, und dass die Versuche von Schönbein und His nur deshalb misslangen, weil sie mit der Tinctur arbeiteten und nicht mit dem frisch gefällten Harz. Nun gibt aber der Alkohol nicht bloss ein nebensächliches, sondern auch, wie man sich a priori sagen kann, ein schädliches Moment für den Versuch ab; Niemand wird so leicht der Meinung sein, dass das Alkoholcoagulat des Blutes dieselben oxydirenden Wirkungen äussern sollte wie normales Blut. Hieraus geht hervor, dass insofern der Guajakreaction überhaupt Beweiskraft innewohnte, die positiven Resultate meiner Versuche mit mehr

Recht zur Annahme, dass das Blut Ozon bildet, verwerthet werden konnten, als die negativen Resultate der Versuche meiner Vorgänger zum Beweise des Gegentheils. Pokrowsky möchte jedoch der Sache die umgekehrte Wendung geben und die früheren misslungenen Versuche gegenüber meinen gelungenen als die maassgebenden hinstellen. Er sagt:*) „Andrerseits hat bekanntlich schon His durch Mischung von Guajaktinctur mit Blut den Ozongehalt in letzterem zu prüfen versucht, aber die Bläuung der Tinctur kam nie zu Stande. Al. Schmidt lässt nicht zu, dass das Misslingen der Reaction in diesem Falle als Beweis gegen den Ozongehalt im Blute verwerthet werde, da das Blut durch die Wirkung des Spiritus der Tinctur selbst so verändert werden soll, dass die ozonisirende Wirkung desselben zu Grunde geht. Desswegen hat Schmidt eine Aenderung des prüfenden Verfahrens selbst vorgeschlagen,“ und weiterhin:**) „Der Einwand Al. Schmidt's gegen His, es sollte das Blut durch die Einwirkung des Alkohols der Guajaktinctur seine ozonisirenden Eigenschaften verlieren, wird dadurch beseitigt, dass die Mischung von Blut und Tinctur, welche im Becherglase nicht blau wird, sich schnell auf porösem Papier oder auf Sand-, Thon- und ähnlichen Oberflächen bläut, was die Oxydation befördernde Wirkung des Papiers***) bei der Reaction über allen Zweifel erhebt.“

Nun steht aber doch die Behauptung Pokrowsky's, es werde die Mischung von Blut und Tinctur auf porösem Papier schnell blau, im handgreiflichsten Widerspruch mit meiner früheren Angabe, wonach die Reaction absolut ausbleibt, wenn man zu dem mit Guajaktinctur getränkten Papierstreifen nicht normales Blut, sondern ein Gemisch von Blut und Alkohol bringt. Zwei bis drei Theile Alkohol auf einen Theil Blut reichen hin, um die Bläuung der Harzschicht vollkommen zu behindern †). Warum tritt denn die Wirkung des Papiers hier nicht zu Tage? wenn es gleichgiltig ist für das Gelingen der Reaction, ob die Einwirkung des

*) a. a. O. S. 487.

**) a. a. O. S. 489.

***) Soll wohl heissen: oxydirende Wirkung des Papiers, da kürzlich noch das Papier die Ursache und das Blut der Beförderer der Wirkung war.

†) Ebenso beraubt der Alkohol auch das durch Papier erzeugte Zersetzungsprodukt des Hämoglobins seiner Fähigkeit das Guajakharz zu bläuen.

Spiritus der Tinctur auf das Blut vermieden wird oder nicht, warum misslingt sie denn nach Behandlung des Blutes mit reinem Alkohol? Offenbar ist entweder Pokrowsky's Angabe oder die meinige falsch; Pokrowsky scheint dieser Widerspruch nicht aufgefallen zu sein, da er meine Angabe überhaupt ganz unerwähnt lässt, ich aber sehe mich veranlasst, die seinige für falsch zu erklären. — Es ist ferner unverständlich, warum es der Mischung von Blut und Tinctur bedurfte, um die Bläuung des Harzes als Folge der Wirkung des Papieres über allen Zweifel zu erheben. Um diese Höhe zu erreichen, waren ja offenbar die Versuche mit Papier und reiner Tinctur die bestgeeignetsten. Oder soll nun etwa hier die Angabe von einer blossen Oxydationsbeförderung durch das Papier wörtlich genommen werden. Dann ist ja aber das Blut der Hauptoxydirer, auch im Pokrowsky'schen Mischungsversuche; wozu in diesem Falle gegen etwas ankämpfen, was doch, wenigstens der Hauptsache nach, als richtig anerkannt wird.

Es wäre für Pokrowsky sehr günstig, wenn man seine Angaben über das Papier an irgend einer andren der von ihm angeführten porösen Substanzen prüfen wollte. Am besten würde sich hierzu der poröse Thon empfehlen, denn hier trifft wirklich zu, was Pokrowsky vom Papier sagt: eine Mischung von Blut und Guajaktinctur, auf eine Thonplatte geträufelt, wird augenblicklich blau, ebenso schnell und intensiv wie die reine Tinctur. *) Das beweist aber gar Nichts gegen die Annahme, dass das Blut durch den Alkohol der Tinctur seiner erregenden Eigenschaften beraubt wird, weil, wie wir bereits wissen, der Thon an und für sich das Harz bläut; die geronnenen Blutklumpen verhalten sich ganz indifferent dabei. Ebenso wenig beweist diese Thatsache aber andererseits, dass die nach Blutzusatz eintretende Bläuung des Guajakpapiers, wie dort vom Thone, so hier vom Papier abhängt, weil dem letzteren jene Reaction des Thones auf das Harz abgeht. Demgemäss wird eine auf Papier gebrachte Mischung von Blut und Tinctur mag man die Mischungsverhältnisse wählen, wie man will, nachträglich niemals blau, ebensowenig wie die reine Guajaktinctur, weil das Blut, unter obwaltenden Umständen die einzig mögliche

*) Die Mischung darf, wenn das Blau deutlich hervortreten soll, natürlich nicht zu viel Blut enthalten.

Ursache der Bläuung, durch die Alkoholgerinnung seine Wirksamkeit verloren hat. *) Es wird nicht schwer fallen zu prüfen, ob ich berechtigt bin, der Angabe Pokrowsky's so gradewegs zu widersprechen.

So unmöglich es ist, die Guajaktinctur direct durch Blutzusatz zu bläuen, so leicht ist es, sich eine durch Blut gebläute Tinctur auf einem kleinen Umwege zu verschaffen. Man benetze zu dem Zwecke ein grösseres Stück Fliesspapier mit einer concentrirten Guajaklösung und streiche nach Abdunstung des Alkohols mit der Fläche eines Glasstabes, den man vorher in eine stark verdünnte Blutlösung (etwa 30 Vol. Wasser und 1 Vol. Blut) getaucht hat, über die Harzschicht hin; sorgt man nun dafür, dass die letztere an allen Punkten vom verdünnten Blute benetzt wird, so sieht man sie sehr bald in ihrer ganzen Ausdehnung blau werden, und extrahirt man jetzt mit Alkohol, so erhält man eine blaue Harzlösung, während das Blut auf dem Papiere zurückbleibt. Warum erhält man nun bei diesem Verfahren ein positives Resultat und beim directen Blutzusatz zur Tinctur ein negatives und worin anders besteht der Unterschied zwischen beiden Versuchsmethoden, als darin, dass bei der von Erfolg begleiteten dem Blute Gelegenheit geboten wurde in Abwesenheit des Alkohols auf das Harz einzuwirken? Durch denselben Versuch kann man sich auch auf das schlagendste von dem Ungrund der Behauptung Pokrowsky's, eine Mischung von Blut und Tinctur, auf poröses Papier gebracht, bläue sich nachträglich, überzeugen, denn niemals gelingt es, aus einem mit einer solchen Mischung benetzten Papier eine blaue Lösung darzustellen; mithin kommt es nicht auf das Papier, sondern auf das nicht coagulirte Blut an. Die Einrede, es könne, wenigstens bei reichlichem Blutgehalte der Mischung, doch eine Oxydation des Harzes bewirkt, die blaue Farbe aber durch die Farbe des Blutes verdeckt worden sein, wird durch diesen Versuch beseitigt, da der Alkohol eben nur das Harz aus dem Papier auszieht.

Ich glaube es gern, dass Pokrowsky eine gewisse Nöthigung empfunden hat, für die nach meiner Methode so sehr deutlich ein-

*) Wenn der Spiritus der Tinctur durch oxydirende Beimengungen verunreinigt war, so bläut sich die Mischung mit Blut allerdings, allein dann nicht bloss auf dem Papier, sondern auch schon im Becherglase.

tretende Reaction des Guajakpapiers gegen Blut, abgesehen vom Papier doch auch noch nach einer andren, im Blut selbst liegenden, Ursache zu suchen; die „befördernde“ Wirkung desselben ist denn doch zu auffällig. Der zunächstliegenden Annahme aber, dass diese Ursache im Blutsauerstoff gegeben ist, wird eine andre Möglichkeit entgegengesetzt und zwar die, dass sich bei der Oxydation des Blutes auf dem Papier eine reine Substanz bildet, welche mit dem Guajakharz eine blaue Verbindung eingeht;*) diese Hypothese wird aufgestellt, weil, wie Pokrowsky bewiesen zu haben glaubt, in der Pflanzenwelt derartige, mit einem Bestandtheile des Guajakharzes zu einem blauen Körper sich verbindende, Stoffe vorkommen.

Bekanntlich hat Schönbein die Eigenschaft gewisser Pflanzenbestandtheile das Guajakharz zu bläuen lange vor Pokrowsky zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht und ist zu der Ansicht gelangt, dass in den betreffenden Pflanzentheilen Stoffe enthalten sind, welche den mit ihnen in Berührung tretenden Sauerstoff zu erregen vermögen und dadurch die Färbung des Harzes bewirken. Nach Schönbein's Angaben, die ich durchweg bestätigen kann, ist das Verhalten der gebläuten Tinctur ein in Allem übereinstimmendes, mag die Bläuung durch Ozon oder durch solche Pflanzenstoffe bewirkt worden sein. Er gibt ferner an, dass der ausgepresste Saft der wirksamen Pflanzenbestandtheile seine Wirkung auf die Guajaktinctur verliert, wenn demselben ozonabsorbirende Stoffe, z. B. Eiweiss zugesetzt worden, dass er aber durch längere Zeit fortgesetztes Durchleiten von Sauerstoff seine ursprüngliche Reactionsfähigkeit wieder erlangt.

Eine durch Ozon oder irgend ein andres der bekannten Oxydationsmittel, z. B. Bleisuperoxyd, Platinschwamm u. dergl. gebläute Guajaktinctur entfärbt sich nach einiger Zeit von selbst; dasselbe geschieht, wenn die Bläuung durch Pflanzenstoffe bewirkt worden ist.

Nach Schönbein greift der anfangs bloss „vergesellschaftete“ erregte Sauerstoff die Harzbestandtheile allmählich tiefer an und schwindet dabei; gleichzeitig erleidet das Harz tiefgehende Veränderungen, wie sich daraus ergibt, dass die Tinctur, wenn die ge-

*) a. a. O. S. 490.

nügende Menge Ozon eingewirkt hat, nach ihrer spontanen Entfärbung nicht mehr bläuungsfähig ist. Bei schwacher Ozoneinwirkung dagegen kann man die Tinctur zu wiederholten Malen färben und sich wieder entfärben lassen. Mit jedem Male wird es jedoch schwieriger die Bläuung zu bewirken, endlich hört die Möglichkeit dazu ganz auf. Hierbei findet also eine fractionirte Oxydation des Harzes Statt.

Da die fraglichen Pflanzenstoffe viel schwächer wirken als Ozon, Bleisuperoxyd, Platinschwamm u. dergl., so ist es natürlich auch viel schwieriger, durch dieselben die Guajaktinctur mit Einem Schläge bis zur vollkommenen Bläuungsunfähigkeit zu verändern. Um dazu zu gelangen darf selbstverständlich das Harz nicht in zu grosser Menge vorhanden sein; andererseits muss die Menge des Alkohols eine verhältnissmässig grosse sein, weil sonst das Harz durch das Wasser des angewendeten Pflanzenextractes gefällt wird: der Alkohol seinerseits scheidet aber wieder, wie ich gefunden, die wirksame Pflanzenmaterie aus. Letzterer Umstand schadet jedoch weniger, da diese Materie, wie ich weiter beobachtet, auch in festem Zustande das Harz bläut, und wenn sie auch durch den Alkohol allmählich ihrer Wirksamkeit gegen die Guajaktinctur beraubt wird, so geschieht das doch erst im Laufe von Stunden, so dass die Tinctur unterdess, wenn sie nicht zuviel Harz enthielt, bis zur gänzlichen Bläuungsunfähigkeit verändert worden sein kann. Man gelangt zum Ziele, wenn man 1 Vol. des filtrirten Wasserextractes zerquetschter Kartoffelschalen mit 5 Vol. stark verdünnter Guajaktinctur mischt, das in wenigen Minuten blau werdende Gemenge ein Paar Stunden stehen lässt und nach vollendeter Entfärbung filtrirt; das Filtrat ist vollkommen bläuungsunfähig. Die abwechselnde Bläuung und Entfärbung bewirkt man leicht, wenn man die innere Fläche der Schalen einiger Kartoffeln mit einer mässig concentrirten Guajaktinctur (etwa 8 pCt. Harz enthaltend) benetzt, dann, nachdem sie schwarzblau geworden, mit nicht zu viel Alkohol extrahirt, nach vollendeter Entfärbung des Extractes dasselbe nochmals auf frische Kartoffelschalen bringt u. s. f. Beim zweiten Male schon findet man, dass die Bläuung auf den Kartoffelschalen viel langsamer eintritt und viel weniger intensiv ist als früher, beim vierten oder fünften Male findet gar keine Bläuung mehr Statt.

Es ist nun hervorzuheben, dass eine Tinctur, welche durch einmalige oder wiederholte Bläuung mittelst der wirksamen Pflanzenmethode ihre Empfindlichkeit gegen dieselben verloren hat, auch nicht mehr durch Ozon, Platinschwamm u. s. w. gebläut wird; umgekehrt reagirt eine durch die letztere bis zur Bläuungsunfähigkeit veränderte Tinctur auch nicht mehr gegen die Pflanzenstoffe. So lange aber bei fractionirter Bläuung, mag dieselbe durch die letzteren oder durch Ozon bewerkstelligt werden, die Tinctur noch durch eines dieser Mittel gebläut werden kann, so lange üben auch die andern dieselbe Wirkung auf sie aus.*)

Hieraus folgt, dass es ein und dieselbe Substanz in der Tinctur ist, welche durch Ozon und die bläuenden Pflanzenstoffe angegriffen wird. Man wird sehen, dass Pokrowsky, weil er auch diese, wenn ich nicht irre, auch schon von Schönbein angegebenen Verhältnisse nicht geachtet, zu durchaus falschen Interpretationen seiner Versuche gelangt ist.

Ich setzte zu 1 Theile filtrirten, wässrigen Kartoffelschalen-extractes 6 Theile starken Alkohol, sogleich entstand ein farbloser Niederschlag. 5 Ccm. dieses Ozonreagens färbten sich trotzdem nach Hinzufügung von etwa $1\frac{1}{2}$ Ccm. concentrirter Guajak-tinctur tiefblau. Diese Wirkung hing nur von dem im Gemenge suspendirten Niederschlage ab, weil die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit sich absolut wirkungslos gegen die Tinctur verhielt, während der Rückstand auf dem Filtrum, mit derselben übergossen, sie sofort bläute. Nach Verlauf von 4 Stunden wirkte das Gemenge

*) Da die bläuenden Pflanzenstoffe verhältnissmässig schwach auf die Guajak-tinctur wirken, und die Empfindlichkeit der letzteren ausserdem durch wiederholte Bläuung und Entbläuung abnimmt, so kann es vorkommen, dass eine schon ein oder mehrere Male gebläute Tinctur zwar noch gegen Ozon reagirt, aber nicht mehr gegen den ausgepressten Pflanzensaft. In solchen Fällen tritt aber die Reaction sogleich ein, wenn man die gegen den Saft unempfindlich gewordene Tinctur auf das Parenchym des betreffenden Pflanzentheiles träufelt. Bei diesem Verfahren sieht man, dass die Tinctur ihre Empfindlichkeit gegen die bläuenden Pflanzenstoffe nicht früher einbüsst als gegen das Ozon und andere Oxydationsmittel. Von wesentlichstem Belange ist auch hier die Verdunstung des Alkohols, welcher die Wirksamkeit des erregenden Pflanzenbestandtheiles zwar nicht, wie die des Blutfarbstoffes, vollkommen vernichtet, aber dieselbe doch, wie weiterhin gezeigt werden wird, bedeutend herabsetzt.

nur noch schwach, nach 8 Stunden gar nicht mehr auf die Guajaktinctur. Filtrirte ich jetzt, so erschien auch der Rückstand unwirksam, erhielt jedoch, nachdem er eine Zeit lang an der Luft gestanden, seine Wirksamkeit in mässigem Grade wieder. Wird das auf dem Filtrum gesammelte und unwirksam oder fast unwirksam gewordene Alkoholpräcipitat mit Wasser übergossen, so geht ein Theil desselben in Lösung über und Filtrat sowohl als Rückstand bläuen nun wieder die Guajaktinctur mit derselben Intensität, die sie ursprünglich besessen.

Setzt man zu einer concentrirten Tinctur (etwa 10 bis 12 pCt. Harz enthaltend) tropfenweise und unter Schütteln so viel Kartoffelschalensaft, bis dieselbe sich etwas dunkler zu färben beginnt (woraus beim Stehen allmählich ein tiefes Blau hervorgeht) und wartet man nun die spontane Entfärbung ab, so erhält man ein Gemenge, in welchem der flüssige Theil noch bläuungsfähig ist und der Niederschlag seinerseits auch noch die Kraft das Harz zu bläuen besitzt, ohne dass er unter obwaltenden Umständen im Stande wäre seine Wirkung zu äussern. Werden nun aber beide durch Filtriren von einander getrennt, der Niederschlag auf dem Filtrum zur Entfernung allen Harzes zuerst mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Wasser und wird er nun, nachdem er kurze Zeit mit Luft in Berührung gewesen, mit der entfärbten abfiltrirten Harzlösung übergossen, so erhält man ein blaues Filtrat: er bläut also jetzt dieselbe Harzlösung, gegen welche er unmittelbar vorher sich unwirksam verhielt. Man sieht, durch Alkohol und durch die Abhaltung der atmosphärischen Luft werden der Wirksamkeit des Niederschlages Schranken gesetzt, durch Wasser und durch den Zutritt der Luft restaurirt er sich wieder.

Alle diese Beobachtungen sprechen, wie mir scheint, sehr zu Gunsten der Schönbein'schen Annahmen, dass in gewissen Theilen vieler, vielleicht aller Pflanzen, Stoffe enthalten sind, welche, wie das Platin, den mit ihnen in Berührung tretenden Sauerstoff auf ihrer Oberfläche verdichten und mittelst desselben kräftige Oxydationswirkungen herbeizuführen vermögen.

Ich sehe mich nun veranlasst, die Beobachtung Pokrowsky's, welche den Beweis liefern soll, dass es sich bei der durch Pflanzensäfte bewirkten Bläuung der Guajaktinctur um eine Verbindung des Harzes mit einem unbekannten Pflanzenstoffe handelt, „ohne

dass dabei Oxydation im Spiele wäre“, in extenso hierherzusetzen. Nachdem Pokrowsky angegeben, dass der Saft von Kartoffeln und Aepfeln die Guajaktinctur ebenso schnell bläut, wie das Parenchym selbst, fährt er fort:*) „Bei der Mischung von Saft und Tinctur (8 Theile Saft auf 2 Theile Tinctur ungefähr) wird zuerst die ganze Flüssigkeit dick milchig in Folge eines Harzniederschlages; beim Schütteln aber und noch besser bei Zusatz von Alkohol, um den Niederschlag wieder zu lösen, wird die ganze Masse hellblau (um bei dem angegebenen Mischungsverhältnisse das ausgeschiedene Harz in Lösung zu bringen sind beträchtliche Alkoholmengen nöthig, wodurch die wirksame Pflanzenmaterie ausgeschieden werden musste. S.). Nachdem die Mischung mehrere Stunden gestanden hat, bekommt sie allmählich die Färbung von dünnen Guajakharzlösungen und wird etwas trüb (durch Ausscheidung jener Pflanzensubstanz. S.). Abermals filtrirt zeigt sie die Eigenschaft einer Guajaklösung mit den oxydirenden Mitteln blau zu werden (warum? S.), aber hat sie die andre Eigenschaft des Kartoffel- oder Aepfelsaftes verloren frische Tinctur zu bläuen (natürlich, denn die bläuende Substanz ist auf dem Filter liegen geblieben: das Filtrat aber wäre durch frischen Pflanzensaft oder durch das betreffende Parenchym ebensogut wie durch oxydirende Mittel gebläut worden, und hierauf kam es an. S.). Die in derselben Zeit durch die Oxydation blau gewordene Tinctur aber setzt verschiedene harzige Niederschläge aus sich ab, verändert ihre Farbe bis zur völligen Entfärbung und ist demnach nicht mehr im Stande als Guajaktinctur zu wirken und mit den oxydirenden Mitteln blau zu werden (sie wäre dann auch nicht mehr durch den Pflanzensaft gebläut worden. S.). Es muss demnach angenommen werden, dass in manchen Pflanzensäften eine Substanz enthalten ist, welche mit einer andern in der Guajaktinctur eine blaue Verbindung bildet und beim Stehen dabei selbst verbraucht wird, indem sie in neue unbekannte Produkte übergeht; der Theil der Guajaktinctur aber, welcher durch die Oxydation blau wird, wird durch sie nicht verändert. Es ergibt sich also, dass die Bläuung der Guajaktinctur mit manchen Pflanzensäften nicht nur als Ozonreaction untauglich ist, sondern dass sie sogar ohne Oxydation überhaupt zu Stande kommen kann.“

*) a. a. O. S. 489.

Hiernach meint nun Pokrowsky, es möge bei der Oxydation des Blutes (d. h. auf dem Papier) aus demselben eine neue Substanz im Blute hervorgehen, welche ähnlich den in den Pflanzensäften verbreiteten, das Guajakharz bläuen könnte, ohne dass dabei eine Oxydation stattfände. Es fällt nun sogleich auf, dass die bläuernde Substanz erst durch Oxydation entstehen soll; Pokrowsky hat also nicht umhin können zuzugeben, dass der Sauerstoff zum Eintritt der Reaction doch nothwendig ist, wie er nach den bereits besprochenen Beobachtungen von Kühne und Scholz gar nicht anders konnte, nur soll dieser Sauerstoff nicht direct auf das Guajakharz wirken, sondern, auf einem Umwege erst dadurch, dass er im Blut eine das Harz bläuernde Substanz erzeugt.

Wenn aber die zunächstliegende Annahme aufgegeben werden soll, zu Gunsten einer ferner liegenden, so darf man doch verlangen, dass die letztere erst gründlich bewiesen werde. Ich will annehmen, dass das Vorkommen gewisser das Guajakharz bläuernder Substanzen im Kartoffel- und Aepfelsaft zugleich ein Beweis sei, dass solche Stoffe auch im Blute durch Oxydation erzeugt würden, so muss doch jenes Vorkommen zunächst ausser Frage gestellt werden. Dass dieses durch Pokrowsky's Versuch nicht geschehen ist, ist leicht einzusehen. Derselbe beweist weder, dass die Bläue des Guajakharzes durch Kartoffel- oder Aepfelsaft nicht auf einer Oxydation beruhe, noch dass sie die Wirkung sei einer besonderen mit dem Guajakharz sich verbindenden Pflanzensubstanz. Der einzige Anknüpfungspunkt, den dieser Versuch für Pokrowsky's Hypothese darbietet, besteht darin, dass die durch den Pflanzensaft gebläute Tinctur, nachdem sie sich spontan mitfärbt, durch Oxydationsmittel zum zweiten Male gebläut werden konnte, die durch die letzteren gebläute aber nicht; daraus schliesst Pokrowsky ohne Weiteres auf das Vorhanden zweier verschiedener „Theile“ in der Guajaktinctur, von welchen der eine durch Oxydation, der andere durch Verbindung mit einem unbekannten Pflanzenstoffe blau werde, ohne an die Möglichkeit zu denken, dass er bei seinem Versuche durch den Pflanzensaft nur eine theilweise, durch die von ihm angewendeten Oxydationsmittel aber eine totale Oxydation des reagirenden Bestandtheiles der Guajaktinctur herbeigeführt haben könnte, und ohne die von mir in Klammern angedeuteten Gegenversuche anzustellen, aus welchen

er ersehen hätte, dass beide Tincturen, nach ihrer spontanen Entfärbung, gegen Pflanzensaft und Oxydationsmittel sich ganz übereinstimmend verhalten. Um sich zu diesem gewiss nicht allzu hohen Grade von Vorsicht bei Anstellung seines Versuches aufgefordert zu fühlen, genügte im vorliegenden Falle ja bloss die Erinnerung an die lange bekannte Thatsache, dass man in der Guajak-tinctur je nach Umständen bald eine einmalige totale, bald eine fractionirte Oxydation bewirken kann.

Gegenwärtig redet jedenfalls die eine Beobachtung von Schönbein und von Kühne und Scholz, dass Sauerstoff vorhanden sein muss, damit die Bläuung des Guajakharzes durch den Pflanzensaft resp. durch Blut gelinge, lauter als Alles, was Pokrowsky bisher für seine Behauptungen beigebracht hat; bevor man sich aber von dem Boden, den diese Thatsachen der weiteren Schlussfolgerung unterbreiten auf denjenigen hinübergedrängt sieht, auf welchem Pokrowsky's bläuende Pflanzensubstanz erzeugt wird, ist noch eine tiefe Kluft zu passiren, zu deren Ueberbrückung Pokrowsky vielleicht späterhin den Grundstein legen wird.

Schliesslich will ich noch anführen, dass das Spektrum der Guajaklösung, mag ihre Bläuung durch Blut in der beschriebenen Weise oder durch Pflanzensaft bewirkt worden sein, mit dem des blauen Guajakazonides übereinstimmt; alle drei Lösungen zeigen nämlich bei starker Verdünnung einen Absorptionsstreifen, in dessen Mitte die Linie D liegt. Alle drei werden ferner durch Reductionsmittel z. B. durch Eisenfeile sehr schnell entfärbt.