

Zur Kenntniss des aktiven Sauerstoffs.

Von **E. Baumann.**

(Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.)
(Der Redaktion zugegangen am 11. April 1884).

Ausser dem gewöhnlichen inaktiven Sauerstoff und dem Ozon existirt eine dritte Modification des Sauerstoffs der aktive oder nascirende Sauerstoff. Der aktive Sauerstoff kann so wenig als der nascirende Wasserstoff isolirt dargestellt werden. Seine Bildung oder sein Auftreten lässt sich daher nur mittelst seiner Einwirkung auf andere Körper feststellen. Der aktive Sauerstoff (O) ist das kräftigste Oxydationsmittel welches wir kennen, und ist im Stande sich direct mit dem inaktiven Sauerstoff (O_2) zu Ozon (O_3) zu verbinden. Das Ozon tritt daher, wie Clausius zuerst hervorgehoben hat, nur da auf, wo eine Activirung des Sauerstoffs erfolgt. Dieser Satz gilt nicht umgekehrt. Denn die Activirung des Sauerstoffs kann unter Bedingungen erfolgen, unter welchen eine Ozonbildung nicht stattfinden kann; dies ist der Fall, wenn leicht oxydirbare Substanzen in der Weise mit dem aktiven Sauerstoff in Berührung sind, dass der letztere völlig zur Oxydation jener Körper verbraucht wird. So entsteht bekanntlich Ozon bei der Activirung des Sauerstoffs der Luft durch feuchten Phosphor; es entsteht dagegen nicht, wenn die den Phosphor umgebende Atmosphäre den Dampf von Alkohol, Aether und ähnlichen Stoffen enthält.

Da das Ozon gleichfalls sehr energisch oxydirend wirkt und in dieser Beziehung dem aktiven Sauerstoff wenig nachsteht, da es ausserdem nur da gebildet wird, wo aktiver Sauerstoff auftritt, so ist eine Unterscheidung beider in den

meisten Fällen mit nicht unerheblichen Schwierigkeiten verknüpft und Wirkungen des aktiven Sauerstoffs sind oft dem Ozon zugeschrieben worden. Schönbein war z. B. der Meinung, dass die bei der Ozonisierung der Luft durch feuchten Phosphor neben dem Ozon stets auftretende salpetrige Säure durch Einwirkung des Ozons auf den Stickstoff der Luft gebildet worden sei. Erst durch die sorgfältigen Versuche von Carius¹⁾ wurde der sichere Nachweis geführt, dass das Ozon den Stickstoff nicht zu oxydiren vermag. Die Versuche über die Activirung des Sauerstoffs bei Gegenwart von organischen Substanzen stiessen auf andere Complicationen, welche die Deutung der beobachteten Erscheinungen erschwerten; diese bestehen wesentlich darin, dass bei der Activirung des Sauerstoffs durch organische Stoffe, eine ganze Reihe von Erscheinungen hervorgerufen werden, die schwierig oder gar nicht von einander unterschieden werden können; in vielen Fällen werden dabei neben Wasserstoffsperoxyd auch sehr energisch oxydirende organische Substanzen gebildet, deren Natur noch wenig aufgeklärt ist. Als Beispiele hierfür können die zahlreichen Beobachtungen über die Activirung des Sauerstoffs durch Terpentinöl und ähnliche Körper angezogen werden. Schönbein²⁾ machte zuerst die Angabe, dass beim Stehen von Terpentinöl an der Luft Antozon gebildet werde; Berthelot³⁾, Houzeau⁴⁾ schlossen dagegen aus ihren Versuchen, dass in dem ozonisirten Terpentinöl eine sauerstoffhaltige organische Verbindung enthalten sei, welche ihren Sauerstoff sehr leicht an oxydirbare Substanzen abgibt. In neuester Zeit wurde mehrfach die Meinung vertreten, dass das ozonisirte Terpentinöl oder Benzin den aktiven Sauerstoff als solchen in sich einschliesse oder gelöst enthalte. Löw⁵⁾ spricht sich über die oxydirenden Wirkungen des Terpentinöls, das einige Zeit der Luft ausgesetzt worden war, in folgender Weise aus:

¹⁾ Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 174, S. 1.

²⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 77, S. 257; Bd. 80, S. 266.

³⁾ Annales de chimie et de physiologie, T. 3, p. 58, 426.

⁴⁾ Comptes rendus, T. 50, p. 829.

⁵⁾ Zeitschr. f. Chemie 1870, S. 611.

«Was nun das Terpentinöl betrifft, so erkläre ich mir
 «die activen Eigenschaften desselben dahin, dass atomistischer
 «Sauerstoff, den wir Antozon nennen können in lockerer,
 «mehr physikalischer wie chemischer Verbindung, noch mit
 «der Wärmehülle umgeben in dem Oele gelöst ist, dass der-
 «selbe erst nach längerer Zeit eine Harz- und Wasserbildung
 «herbeiführt, dass derselbe im Stande ist, mit Wasser direkt
 «das Peroxyd des Wasserstoffs zu liefern und dass er fähig
 «ist wie Ozon Jodkalium zu zerlegen.»

Fudakowski¹⁾ erklärt das «Activwerden» von Benzin und ähnlichen Stoffen gleichfalls durch die erst eintretende Spaltung des Sauerstoffs in Atome und äussert sich weiterhin über die oxydirende Wirkung des Benzins, wie folgt: «ob den aktiven Körper im Benzin Ozon oder der atomistische Sauerstoff Löw's bildet, das bleibt in undurchdringlichem Dunkel.»

Schär²⁾ entwickelte ausgehend von den Beobachtungen Schönbein's über das Antozon eine sehr klare Vorstellung über die Activirung des Sauerstoffs im Terpentinöl, lässt es aber auch unentschieden, «ob der aktive Sauerstoff an den «Kohlenwasserstoff, entweder der Struktur des Wasserstoff-«superoxyds analog, oder als einzelnes Atom halb physikalisch, «halb chemisch gebunden ist.»

Sowohl Löw als Schær vergleichen resp. identificiren den aktiven oder atomistischen Sauerstoff mit dem Antozon Schönbein's. In der That lassen sich mehrere Erscheinungen, welche Schönbein als Wirkungen des Antozons beschrieben hat, auf den aktiven Sauerstoff zurückführen, vor allem die von Schönbein dem Antozon zugeschriebene Eigenschaft mit Wasser Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem activen Sauerstoff und dem Antozon Schönbein's besteht nur darin, dass der aktive Sauerstoff nur in der Zeiteinheit existirt, und daher nicht dargestellt, sondern nur durch seine Reaktionen erkannt werden kann, während Schönbein das Antozon für eine

¹⁾ Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 6, S. 108.

²⁾ Ebendas. Bd. 6, S. 408.

dem Ozon ähnliche isolirbare Sauerstoffmodification hielt. Jedenfalls gebührt aber Schönbein das Verdienst zuerst erkannt zu haben, dass neben dem Ozon eine dritte Sauerstoffmodification existiren muss, wenn derselbe auch hinsichtlich der Qualitäten dieser Sauerstoffmodification mancherlei Täuschungen nicht entgangen ist.

Vor einiger Zeit hat Hoppe-Seyler¹⁾ eine Reihe von Versuchen über die Activirung des Sauerstoffs mitgetheilt; bei welchen der aktive Sauerstoff, unter wesentlich einfacheren als den bisher bekannten Bedingungen auftritt. Hoppe-Seyler zeigte, dass der nascirende Wasserstoff selbst im Stande ist den Sauerstoff zu aktiviren und dadurch die kräftigsten Oxydationen zu vermitteln. Will man sich eine Vorstellung von diesen Oxydationen machen, so bleibt keine andere Möglichkeit der Erklärung, als dass der nascirende Wasserstoff, indem er sich aus dem Molecul (O_2) ein Atom aneignet, das andere in Freiheit setzt und dadurch aktiv macht. Obwohl die Annahme gerechtfertigt erscheint, dass bei allen Oxydationen durch den inaktiven Sauerstoff immer eine Spaltung der Sauerstoffmolecule stattfindet, so sind bis jetzt andere Versuche, welche so klar und einfach, wie die von Hoppe-Seyler beschriebenen Oxydationen durch Palladiumwasserstoff das Auftreten des aktiven Sauerstoffs beweisen, nicht bekannt. Dieselben besitzen daher eine principielle Bedeutung für die Lehre vom aktiven Sauerstoff und der Oxydationsvorgänge in den Organismen. Das gleichzeitige Auftreten von Ozon neben dem aktiven Sauerstoff, welches den Nachweis des letzteren bei früheren Versuchen erschwerte oder verhinderte, ist hier völlig ausgeschlossen. Bringt man Palladiumwasserstoff in ein Becherglas das Wasser und einige Tropfen Jodkaliumstärke enthält, so dass das Palladiumblech etwa zur Hälfte von der Flüssigkeit bedeckt ist, so tritt wie Hoppe-Seyler gezeigt hat, nach einigen Minuten eine Blaufärbung durch Bildung von Jodstärke ein, und nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde ist die Flüssigkeit intensiv blau gefärbt. Lässt man

¹⁾ Zeitschrift f. physiologische Chemie, Bd. II, S. 24, und Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. 12, S. 1551.

in gleicher Weise das mit Wasserstoff beladene Palladiumblech mit Wasser allein etwa 1 Stunde lang in Berührung, entfernt alsdann das Palladiumblech aus dem Wasser und setzt in demselben Momente einige Tropfen Jodkaliumstärke zu dem Wasser, so tritt keine Spur einer Bläuung ein, ein Beweis, dass das Wasser kein Ozon enthielt und dass der active Sauerstoff in demselben wenige Secunden nachdem die Quelle der Activirung entfernt ist, nicht mehr nachgewiesen werden kann. Lässt man das Palladiumblech längere Zeit 6–12 Stunden in reinem Wasser bei Luftzutritt stehen, so sind in demselben kleine Mengen von Wasserstoffsperoxyd durch Jodkaliumstärke und Eisenvitriol deutlich nachweisbar. Die Bildung des Wasserstoffsperoxyds kann auffallend erscheinen in einer Flüssigkeit, in welcher sich zugleich eine Quelle der Wasserstoffentwicklung befindet, sie ist aber erklärlich durch den Umstand, dass der gewöhnliche Wasserstoff ohne Einwirkung auf das Wasserstoffsperoxyd ist, welches, einmal gebildet, in dem Wasser sich vertheilt und dadurch theilweise der Berührung mit dem aktiven Wasserstoff entzogen wird.

Hoppe-Seyler hat durch Palladiumwasserstoff einige Oxydationen vermittelt, welche unter diesen Umständen genau ebenso verlaufen wie im Organismus, z. B. die Oxydation des Benzols zu Phenol und mehratomigen Phenolen, des Toluols zu Benzoësäure; er hat ferner eine Reaktion des Palladiumwasserstoffs beschrieben, welche direkt in unzweideutiger Weise zeigt, dass die durch den Palladiumwasserstoff vermittelten Oxydationen durch das Auftreten von aktivem Sauerstoff veranlasst werden; diese Reaktion besteht in dem Nachweis, dass beim Ueberleiten von Luft über Palladiumwasserstoff aus dem Stickstoff der Luft salpetrige Säure gebildet wird, eine Oxydation, welche bekanntlich weder durch das Ozon noch durch andere oxydirend wirkende Agentien mit Ausnahme des aktiven Sauerstoffs ausgeführt werden kann. Auch die Bildung des Wasserstoffsperoxyds unter den oben geschilderten Bedingungen ist ein direkter Beleg für das Auftreten des aktiven Sauerstoffs.

Da der nascirende Sauerstoff und das Ozon die kräftigsten Oxydationsmittel sind, die wir kennen, vom aktiven Sauerstoff andere Eigenschaften als seine oxydirenden Wirkungen überhaupt nicht ermittelt werden können, so ist es von Interesse festzustellen, in welcher Weise sich diese beiden Modificationen des Sauerstoffs hinsichtlich ihrer Einwirkung auf andere Stoffe von einander unterscheiden lassen. Von solchen Unterschieden sind bis jetzt folgende bekannt:

- 1) Der aktive Sauerstoff verbindet sich mit dem inaktiven Sauerstoff zu Ozon, das nachweisbar ist in all' den Fällen, wo seine Bildung nicht durch die Gegenwart leichter oxydirbarer Stoffe verhindert wird.
- 2) Der aktive Sauerstoff oxydirt das Wasser zu Wasserstoff-superoxyd; letzteres entsteht nicht bei der Einwirkung von Ozon auf reines Wasser. Diese Unterscheidung hat bereits Schönbein für das Ozon und Antozon angegeben.
- 3) Der aktive Sauerstoff oxydirt den Stickstoff der atmosphärischen Luft zu salpetriger und Salpetersäure; Schönbein hatte diese Reaktion auch dem Ozon zugeschrieben; spätere Versuche lehrten indessen, dass das Ozon den Stickstoff der Luft nicht zu oxydiren vermag.

Es schien mir von Interesse gerade diese Unterschiede, durch welche der aktive Sauerstoff allein scharf charakterisirt werden kann, etwas weiter zu verfolgen. Hierzu bot eine sehr interessante Beobachtung von Remsen und Southworth eine willkommene Gelegenheit. Diese theilten vor einiger Zeit die Beobachtung mit, dass das Ozon bei gewöhnlicher Temperatur das Kohlenoxyd nicht zu oxydiren im Stande ist¹⁾. Es schien im Voraus nicht zweifelhaft, dass der aktive Sauerstoff diese Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur wohl ausführen würde. Ich habe zunächst die Versuche von Remsen und Southworth wiederholt und bin zu genau demselben Resultate gelangt wie die genannten Autoren; lässt man ozonisirte Luft mit Kohlenoxyd sechs bis acht Stunden lang durch Barytwasser hindurchtreten, so findet keine Abscheidung von kohlensaurem Baryt statt. Natürlich

¹⁾ Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 8, 1415.

war in diesen wie in den später zu beschreibenden Versuchen die grösste Sorgfalt darauf gerichtet, jede Spur von Kohlensäure aus dem Kohlenoxyd und der Luft, bevor die Gase zum Versuche dienten, zu entfernen. Schliesst man dagegen Palladiumwasserstoff in einer geräumigen Glasröhre, welche einige Ccm. klares Kalkwasser enthält mit einem Gemenge von reinem Kohlenoxyd und Sauerstoff ein, so bleibt das Kalkwasser zunächst völlig klar, nach einigen Stunden ist aber eine deutliche Trübung sichtbar und nach einigen Tagen setzt sich ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk in der Röhre ab. Noch deutlicher zeigte sich die Oxydation des Kohlenoxyds durch Vermittelung des Palladiumwasserstoffs in folgendem Versuche. Aus einem Gasometer, welcher eine kohlenstofffreie Mischung von 3 Vol. Sauerstoff und 1 Vol. Kohlenoxyd enthielt, wurde ein langsamer Strom erst durch eine Waschflasche, welche klares Barytwasser enthielt und von da durch eine Röhre geleitet, in welcher sich Palladiumwasserstoff befand; aus dieser Röhre trat der Gasstrom wieder durch eine Flasche mit klarem Barytwasser. Nach 4stündigem Durchleiten war das Barytwasser, welches sich zwischen dem Gasometer und der Röhre mit dem Palladiumblech befand, völlig klar geblieben, dagegen zeigte sich in der zweiten Flasche mit Barytwasser eine deutliche Trübung von kohlensaurem Baryt, die sich bei weiterem 12stündigen Durchleiten des Gases allmählig vermehrte. Das Barytwasser in der ersten Flasche war auch am Ende des Versuchs noch völlig klar.

Das ungleiche Verhalten von Ozon und aktivem Sauerstoff lässt sich noch kürzer durch folgenden Versuch demonstrieren: Ein langsamer Strom von kohlenstofffreier Luft wurde durch eine Flasche in welcher sich feuchter Phosphor befindet, und von da in eine zweite Flasche übergeleitet, in welcher die ozonisirte Luft einem etwas langsameren Strom eines kohlenstofffreien Gemenges von 3 Volum Sauerstoff und 1 Volum Kohlenoxyd begegnet; aus dieser Flasche treten die Gase durch klares Barytwasser. Das Barytwasser blieb, nachdem aus dem Apparate selbst erst alle Kohlensäure entfernt war, bei 6stündigem Durchleiten der Gase völlig klar.

Wurde dagegen die Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff in die Flaschen eingeleitet, in welcher der Phosphor sich befand, und nach unserer Vorstellung aktiver Sauerstoff auftreten muss, so ist das Resultat ein ganz anderes: das vorgelegte Barytwasser wird schon nach kurzer Zeit trübe und im Laufe einer Stunde bildet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor, dass auch das Verhalten des Kohlenoxyds gegen aktiven Sauerstoff zur Erkennung des letzteren benützt werden kann; insbesondere kann es auch zur Entscheidung der Frage dienen, ob bei Oxydationen, welche durch das Ozon bewirkt werden, aktiver Sauerstoff auftritt. Die oxydirende Wirkung des Ozons wird sehr häufig in der Weise erklärt, dass das Ozon dabei zunächst in ein Molecül von gewöhnlichem Sauerstoff und ein freies Atom Sauerstoff zerfalle, und dass somit die oxydirende Wirkung des Ozons auf der Bildung von nascirendem Sauerstoff beruhe. Es ist ersichtlich, dass diese Vorstellung sich unterscheidet von einer zweiten Erklärung, nach welcher das Ozon durch direkte Uebertragung eines Sauerstoffatoms, welches nicht zunächst als freies Atom, d. h. als nascirender Sauerstoff auftritt, oxydirt.

Wenn bei der Zersetzung des Ozons durch oxydirbare Substanzen in der That zunächst aktiver Sauerstoff auftritt, so ist zu erwarten, dass dabei auch Oxydationen eintreten, welche dem aktiven Sauerstoff zum Unterschiede vom Ozon eigenthümlich sind.

Eine ähnliche Frage hat vor Kurzem Berthelot¹⁾ angeregt, indem er untersuchte, ob bei der Zersetzung des Ozons durch Barytwasser bei Gegenwart von Stickstoff salpetrige oder Salpetersäure gebildet werde. Berthelot fand, dass bei dieser Zersetzung des Ozons keine Spur von Stickstoffoxyden gebildet wird; mit diesem Ergebniss steht die Beobachtung von Remsen und Southworth (loc. cit.) im Einklange, dass bei der Zersetzung des Ozons durch Baryt-

¹⁾ Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, 10, 233.

wasser bei Gegenwart von Kohlenoxyd keine Kohlensäure gebildet wird.

Gegen diese Versuchsanordnung lässt sich indessen in Betreff der Entscheidung der vorliegenden Frage einwenden, dass bei der Zersetzung des Ozons durch Barytwasser überhaupt keine Oxydation eintritt; bekannt ist ja auch, dass bei der Zersetzung des Ozons durch Wasserstoffsperoxyd nur inaktiver Sauerstoff gebildet wird. Ich habe daher in dem folgenden Versuche das Ozon durch metallisches Eisen zerstört: durch feuchten Phosphor ozonisierte Luft wurde in eine Flasche geleitet in welche zugleich ein sehr langsamer Strom von kohlenstofffreiem Kohlenoxyd eingeführt wurde; am Boden der Flasche befand sich eine dünne Schicht von Eisennägeln; die vereinigten Gase passirten von da aus eine 4 dec. lange Röhre, welche mit Eisennägeln gefüllt war, und traten dann durch Barytwasser. Der Versuch ergab, dass das in die zweite Flasche eingetretene Ozon durch das metallische Eisen, das sich an der Oberfläche oxydirte, völlig zerstört wurde; in dem vorgelegten Barytwasser war auch nach 4stündigem Durchleiten der Gase keine Abscheidung von kohlenstoffsaurem Baryt bemerkbar. Daraus geht hervor, dass bei der Oxydation des Eisens durch das Ozon kein aktiver Sauerstoff auftritt, sondern eine direkte Uebertragung des Sauerstoffs vom Ozon auf das Eisen statthat. Es kann fraglich erscheinen, ob man dieser Erfahrung eine allgemeine Geltung beimessen darf. Denn es sind Oxydationsvorgänge, welche durch Ozon eingeleitet worden, bekannt, bei welchen Wasserstoffsperoxyd auftritt. So hat Houzeau¹⁾ Wasserstoffsperoxyd nachgewiesen bei der Einwirkung von Ozon auf Alkohol und Aether, Houzeau²⁾ und Thenard³⁾ fanden dasselbe bei der Oxydation von Indigweisschwefelsäure durch Ozon. Das Auftreten des Wasserstoffsperoxyds im erstgenannten Falle lässt sich ungezwungen in der Weise erklären: durch Einwirkung von Ozon auf Alkohol und Aether ent-

¹⁾ Comptes rendus, T. 75, p. 142.

²⁾ Ebendasselbst, T. 75, p. 349.

³⁾ Ebendasselbst, T. 75, p. 458.

stehen zunächst Aldehyd und ähnliche Substanzen, welche ihrerseits nicht sowohl aus dem Ozon als aus dem gewöhnlichen Sauerstoff aktiven Sauerstoff zu bilden vermögen der mit Wasser Wasserstoffsperoxyd bildet. Für eine analoge Erklärung des Auftretens von Wasserstoffsperoxyd bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium, welches Engler und Nasse¹⁾ beobachteten, bei der Zersetzung des Ozons durch Ammoniak, bei welcher Carius²⁾ kleine Mengen von Wasserstoffsperoxyd gefunden hat, fehlen allerdings zur Zeit genügende Anhaltspunkte.

Am Eingange dieser Mittheilung habe ich den Versuchen Hoppe-Seyler's über die Activirung des Sauerstoffs eine principielle Bedeutung für das Verständniss der Oxydationsvorgänge in den Organismen beigemessen, 1) weil sie die Activirung des Sauerstoffs unter den einfachsten bis jetzt bekannten Bedingungen constatirten, 2) weil sie den Nachweis lieferten, dass Oxydationen, die der Organismus ausführt, und welche ausserhalb des Organismus bis dahin nicht realisirt werden konnten, wie die Oxydation des Benzols und Phenol, durch den aktiven Sauerstoff bewirkt werden können, 3) weil dieselben den nascirenden Wasserstoff selbst als einen Erreger des Sauerstoffs kennen lehrten, und manche Thatsachen dafür sprechen, dass auch in den Organismen nascirender Wasserstoff eine Quelle der Erregung des Sauerstoffs ist. Bekannt ist die reichliche Wasserstoffentwicklung, welche durch niedere Organismen in faulenden Flüssigkeiten, in welchen zugleich energische Oxydationen stattfinden, bewirkt wird; bekannt sind ausserdem eine Reihe von Reductionserscheinungen in den Organismen, die als Wirkungen von nascirenden Wasserstoff zu betrachten sind. In einem kürzlich erschienenen Aufsätze des Herrn Nencki³⁾ wird diese von Preusse und mir⁴⁾ vertretene Auffassung einer Kritik unterzogen, deren Motivirung mich zu einigen Bemerkungen

¹⁾ Annalen d. Chemie und Pharmacie, Bd. 154, S. 215.

²⁾ Ebendasselbst, Bd. 174, S. 31.

³⁾ Journal f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 23, S. 87—96.

⁴⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 3, S. 158 und Bd. 4, S. 455.

kungen veranlasst. Herr Nencki¹⁾ hatte sich früher im Allgemeinen einverstanden erklärt mit der Bedeutung, welche wir den Versuchen Hoppe-Seyler's für die Lehre von der Oxydation in den Organismen beilegte, insofern es sich dabei um den aktiven Sauerstoff handle, protestirte aber gegen die Auffassung, dass in den lebenden Geweben nascirender Wasserstoff überhaupt auftreten könne. Neuerdings ist Herr Nencki²⁾ indessen zu der Meinung gelangt, dass die Versuche Hoppe-Seyler's weder viel Richtiges noch Neues enthalten.

Des Weiteren macht Herr Nencki mir den Vorwurf, ich wolle unsere sämmtlichen Kenntnisse über die physiologische Oxydation hauptsächlich Hoppe-Seyler zuschreiben; er fühlt daher das Bedürfniss mich an der Hand der Entwicklung unserer Vorstellungen über die Oxydationsvorgänge in den Organismen dahin zu belehren, dass der aktive Sauerstoff es sei, durch welchen diese Oxydationen bewirkt werden. Preusse und ich hatten uns über diesen Punkt schon früher, wie folgt, geäußert: «Da diese Vorstellung (dass die Oxydationen im Organismus auf der Aktivirung des Sauerstoffs beruhen) allen Versuchen Hoppe-Seyler's zu Grunde gelegt war, so muss eine Discussion hierüber gegenwärtig als überflüssig erscheinen.» Die Belehrung des Herrn Nencki muss somit nach dieser Seite als wenig angebracht erscheinen; indessen wird wohl Herr Nencki selbst aus seiner Darlegung unserer Kenntnisse über die physiologische Oxydation die Ueberzeugung gewonnen haben, dass Versuche wie die Oxydation von erhitztem Benzol durch Ozon, welche er noch kürzlich publicirte³⁾ keine Gesichtspunkte für die Frage der Oxydationsvorgänge in den Organismen, liefern können.

Herr Nencki belehrt Preusse und mich mit einigem Nachdruck auch darüber, dass der aktive Sauerstoff von dem wir behauptet hatten, er lasse sich nicht darstellen, in pflanzlichen und thierischen Geweben durch die Bläuung von Guajak-

¹⁾ Zeitschrift f. physiol. Chemie, Bd. 4, S. 342.

²⁾ Journal f. prakt. Chemie, N. F., Bd. 23, S. 87—96.

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 4, S. 339 ff.

harz nachgewiesen worden sei. Diese Belehrung scheint indessen doch nicht sehr aufrichtig gemeint zu sein, denn Herr Nencki erwähnt auf der nächsten Seite, dass schon Huizinga die Unsicherheit der Reaktion mit Tinctura guajaci hervorgehoben habe. Die letztere hat in der That der aktive Sauerstoff nicht nur mit dem Ozon, sondern bei Gegenwart von löslichen Fermenten auch mit Wasserstoffsperoxyd gemein, wie schon Schönbein nachgewiesen hat.

Herr Nencki sucht endlich die Angabe von Hoppe-Seyler, dass bei der Fäulniss die Bildung von freiem Wasserstoff nur dort erfolgt, wo Sauerstoff nicht zugegen ist, durch folgenden Versuch zu widerlegen: 500 gr. frisches Ochsenpancreas und ein Liter Wasser werden in einem 3,5 Liter haltenden Kolben, der im übrigen mit Sauerstoff gefüllt ist, der Fäulniss überlassen und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Das entwickelte Gas enthielt — wie nicht anders zu erwarten war — sowohl Wasserstoff als Sauerstoff und zwar in zwei aufgefangenen Portionen von letzterem mehr als zur Oxydation des vorhandenen Wasserstoffs erforderlich gewesen wäre. Herr Nencki stellt mit diesem Versuche das Urtheil seiner Leser auf eine eigenthümliche Probe. Dass der Sauerstoff über einer faulenden Flüssigkeit in relativ kurzer Zeit vollständig verschwindet, davon kann man sich sehr leicht überzeugen, wenn man eine hämoglobinhaltige Flüssigkeit mit Fäulnissfermenten und Sauerstoff in einer Glasröhre einschliesst. Da der nascirende Wasserstoff selbst den Sauerstoff zu activiren vermag, so kann man unmöglich in Abrede ziehen, dass der Sauerstoff zum grösseren oder kleineren Theile von dem nascirenden Wasserstoff gebunden wird. Eine Activirung des Sauerstoffs durch den nascirenden Wasserstoff kann aber nur da stattfinden, wo der Wasserstoff entsteht und wenn die Wasserstoffatome selbst mit Sauerstoffmoleculen in directe Berührung kommen. Sollte Herr Nencki in der That der Meinung sein, dass bei seinem Versuche die in der faulenden Masse sich entwickelnden einzelnen Wasserstoffatome überall mit Sauerstoff in Berührung gekommen sind? Bei der Versuchsanordnung des Herrn

Nencki konnte eine solche Berührung der Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff nur unmittelbar an der Oberfläche des Fäulnissbreies stattfinden. Das zeitweilige Schütteln brachte von Zeit zu Zeit eine etwas grössere Oberfläche der Flüssigkeit auf Augenblicke mit dem Sauerstoff in Berührung; die Hauptmenge des Wasserstoffs konnte daher nur in molecularem Zustande mit dem Sauerstoff in Berührung kommen und dass diese Gase nicht auf einander einwirkten, kann wohl kaum überraschen. Wenn Herr Nencki sich dafür interessirt hätte zu prüfen, in wie weit die Voraussetzung, dass die einzelnen Wasserstoffatome direct mit Sauerstoff in Berührung kommen, bei seinem Versuche erfüllt ist, so würde er vielleicht weniger rasch zu dem pathetischen Schlusse gelangt sein: «ich aber sage, die Angaben von Hoppe-Seyler sind einfach nicht wahr.»
