

Zur Kenntnis des Mechanismus der Guajakreaktion nebst Bemerkungen zu den sich daraus ergebenden Schlußfolgerungen.

Von
C. E. Carlson (Lund).

(Der Redaktion zugegangen am 3. März 1908)

I.

In einer früheren Arbeit¹⁾ konnte ich auf Grund der angestellten Untersuchungen über die Ursache der Blaufärbung der Guajaktinktur folgenden Schlußsatz aufstellen: «Die Blaufärbung der Guajaktinktur durch Blut bei Vorhandensein von Terpentinöl oder Wasserstoffperoxyd beruht auf einer im Blute vorkommenden organischen Verbindung. Die Reaktion verläuft so, daß diese Verbindung aus dem Wasserstoffperoxyd oder dem Terpentinöl Hydroxyl aufnimmt und damit eine labile Verbindung bildet, welche fast augenblicklich das Hydroxyl an die Guajaktinktur abgibt; hierdurch wird diese dann blau gefärbt.»

Gegen diese Behauptungen konnten ja berechtigte Einwendungen vorgebracht werden. Vor allem scheint es mir unerklärlich, daß die Guajaktinktur obwohl sie bei der Reaktion vorhanden ist, das Hydroxyl erst dann anzieht und zwar augenblicklich, nachdem es vom Blute aufgenommen worden ist.

Dieselbe Einwendung kann gemacht werden, wenn man sagt: «Alle eisenhaltigen Blutfarbstoffe haben die Fähigkeit als sogenannte «Ozonüberträger» bei gleichzeitiger Anwesenheit von ozonhaltigen Reagenzien wie Terpentinöl, Guajaktinktur zu bläuen»: ²⁾ kurz ausgedrückt, etwas Dunkles und

¹⁾ C. E. Carlson, Die Guajakblutprobe und die Ursachen der Blaufärbung der Guajaktinktur. Diese Zeitschr., Bd. XLVIII, H. 1. S. 69 und f., 1906.

²⁾ Lehrbuch der physiologischen Chemie von O. Hammarsten. S. 169.

Unerklärliches liegt über diesem augenblicklichen Aufnehmen und Abgeben von Hydroxyl oder Ozon bei dieser Reaktion.

Eine nähere Untersuchung der Sachlage dürfte mithin nicht nur interessant, sondern notwendig und jedenfalls den Fachleuten willkommen erscheinen.

In den folgenden Darlegungen will ich nun zu zeigen versuchen, wie ich durch vergleichende Reaktionen eine natürlichere und richtigere Erklärung des Mechanismus in dieser Reaktion gefunden zu haben glaube.

Zunächst möchte ich als feststehende Voraussetzung anführen, daß, wenn man zu Guajaktinktur — sei diese nun aus Guajakharz + Spiritus oder aus Lignum Guajaci + Spiritus hergestellt — ein oder mehrere Reagenzien hinzufügt und die Tinktur dann eine reine blaue Farbe annimmt, eine Oxydation der Guajaktinktur oder richtiger des Guajakharzes stattgefunden hat. Gegen diese Auffassung, die ja gang und gäbe ist, dürfte wohl nichts einzuwenden sein.

Wie sich aus meinem früheren Aufsätze über dieses Thema ergibt, gelangte ich zu der Annahme, daß das Hydroxyl eine entscheidende Rolle bei den erwähnten Vorgängen spiele. Von dieser Annahme bin ich auch hier wieder ausgegangen, sie hat mir bei der neuen Untersuchung beständig vor Augen geschwebt, aber — wie sich weiter unten zeigen wird — zu einem anderen Ergebnis geführt.

Die Stoffe, die in meinem früheren Aufsatz als die Guajak-tinktur blaufärbend hingestellt wurden, waren bereits von vornherein gegebene bestimmte chemische Individuen (z. B. Chlor, Eisenchlorid, Eisenoxydhydrat u. a.). Im folgenden soll nun über die Versuche gehandelt werden, die in der ausgesprochenen Absicht vorgenommen wurden, um sozusagen diejenigen Hydroxylgruppen zu fangen, deren Entstehen etwa bei chemischen Umsetzungsprozessen denkbar war, und diese darauf der vorhandenen Guajaktinktur zuzusetzen, bevor die Reaktion ihren Abschluß erreicht hatte.

Wie mich deuchte, mußte dies glücken, falls meine Annahme richtig war, daß Hydroxyl Guajaktinktur blau färbe. Sehen wir nun zu, wie es sich in Wirklichkeit damit verhält.

Am besten mußte die Reaktion gelingen, wenn man Kali- oder Natronhydroxyd einem Salze zusetzte, das ein Metall enthielt, dessen Hydrat entweder sehr unbeständig war oder überhaupt nicht zur Bildung gelangte.

In erster Linie dachte ich hierbei an Quecksilbersalze und zwar vornehmlich an Quecksilberchlorid. Wird eine Quecksilberchloridlösung nämlich mit Natronlauge versetzt, so bildet sich bekanntlich nicht $\text{Hg}(\text{OH})_2$, sondern HgO , Quecksilberoxyd. Hier muß also eine Oxydation angenommen werden können.

Nun ist zu bemerken, daß weder eine Quecksilberchloridlösung an und für sich noch Natronlauge allein das Vermögen hat Guajaktinktur blau zu färben. Auch in dem Falle erhält man keine Blaufärbung, wenn man die Guajaktinktur erst hinzugesetzt, nachdem die Vermischung von Quecksilberchlorid und Natronlauge vorgenommen worden ist.

Nimmt man indessen Quecksilberchloridlösung und versetzt sie mit Guajaktinktur, so erhält man eine durch das ausgeschlagene Harz milchige Mischung, wird dieser nun aber außerdem noch tropfenweise Kali- oder Natronlauge zugesetzt, so entsteht eine starke Blaufärbung, die jedoch bei reichlicherem Zusatze von Natronlauge schwindet; schließlich bildet sich dann Quecksilberoxyd. Die Reaktion ist äußerst empfindlich, sodaß sogar bei sehr verdünnten HgCl_2 -Lösungen, die mit Guajaktinktur versetzt sind, nach geringem Zusatz von Natron- oder Kalilauge eine deutliche Blaufärbung eintritt. Ebenfalls andere Hydrate z. B. Kalkwasser verursachen dieselbe Reaktion.

Es hat sich also gezeigt, daß bei der chemischen Umsetzung zwischen Quecksilberchlorid und Alkalihydroxyd bei Vorhandensein von Guajaktinktur eine Oxydation dieser vor sich gegangen ist.

Nun muß man die Frage aufwerfen, was hat das Guajakharz bei dieser Umsetzung aufgenommen? Die Antwort kann nur gegeben werden im Anschlusse an das Studium der Körper, die beim Umsatz der erwähnten Stoffe entstehen.

Die Reaktion verläuft in folgender Weise: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Es gilt also hier zu entscheiden zu suchen, ob es die für einen Augenblick freien Elemente (z. B. Chlor) selbst waren, oder die von ihnen für einen Augenblick gebildeten Komplexe, die oxydierend auf die Guajaktinktur eingewirkt haben. Während man bei Entscheidung dieser Frage sicherlich völlig vom Chlor absehen kann, muß man statt dessen seine Aufmerksamkeit der Möglichkeit zuwenden, daß sich vielleicht intermediär Quecksilberoxychlorid gebildet haben könnte, das ja als oxydierend wirkend gedacht werden kann. Eine solche Verbindung konnte nämlich als Zwischenprodukt bei erwähntem Reaktionsverlaufe sehr wohl entstanden sein.

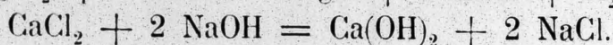
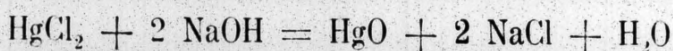
Mit Stütze auf die von mir gemachten früheren Erfahrungen, deren Ergebnisse in der des öfteren erwähnten Abhandlung niedergelegt sind, wandte ich mein ganzes Interesse der Zusammensetzung jener Körper zu, die eine Blaufärbung der Guajaktinktur bedingen. Besondere Aufmerksamkeit verdiente in dieser Hinsicht bei obigem Reaktionsvorgang das Hydroxyl, da ja die beiden Hydroxylgruppen der Natronlauge an der Reaktion in der Weise teilhaben, daß ein O bei Hg bleibt, während die restierenden $\text{OH} + \text{H}$ sich zu H_2O vereinigen. Somit würde ein Kampf stattfinden zwischen dem Bestreben des Hydroxyls und des Wasserstoffes, Wasser zu bilden auf der einen Seite und der Guajaktinktur auf der anderen Seite, diese sucht die Wasserbildung zu verhindern, indem sie teilweise oder vollständig die Elemente des Wassers in sich aufzunehmen strebt. Inwiefern es also in der Tat während des Reaktionsverlaufes gebildetes Oxychlorid oder Hydroxyl + Wasserstoff gewesen war, das die Blaufärbung verursachte, konnte lediglich hiernach nicht unwiderleglich entschieden werden.

In derselben Weise wie die Quecksilbersalze verhält sich das Silbernitrat mit Alkalihydraten versetzt; auch hier tritt die Blaufärbung der Tinktur auf. Silber bildet ja ebensowenig wie Quecksilber ein beständiges Oxydhydrat. Aus diesem Grunde kann der Verlauf der Reaktion bei beiden als analog betrachtet werden. Hier können aber gleichfalls nicht mit Sicherheit Schlüsse gezogen werden auf die Körper,

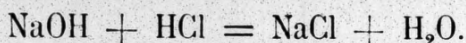
die während des Reaktionsverlaufes von der Tinktur aufgefangen werden.

Beim nächstfolgenden Versuch galt es nun festzustellen, was die Folge sei, wenn zu einem Salz mit zweiwertigem Metallradikal (z. B. CaCl_2) Guajaktinktur und Natronlauge gefügt wurde. Hier geraten ja mithin zwei Hydroxylgruppen in Bewegung bei der Reaktion. Wie aber indessen auch diese beiden Lösungen vermischt wurden, eine Veränderung der Guajaktinktur war in keiner Hinsicht zu konstatieren. Ganz in derselben Weise verhielt es sich, wenn man Natronlauge mit MgCl_2 - oder MgSO_4 -Lösungen vermischt; die Tinktur bleibt unverändert.

Setzt man nun die Formeln für die Reaktionsverläufe ein, so tritt der Unterschied zwischen den entstandenen Produkten in dem einen und dem anderen Falle deutlich an den Tag:



Wie man hier ersieht, bildet sich nur in einem Falle Wasser und zu bemerken war, daß nur in diesem Falle die Guajaktinktur blaugefärbt wurde. Demgemäß würde die Blaufärbung ganz einfach zustande kommen bei derartigen Reaktionen, wo Wasser als Nebenprodukt gebildet wird. Da diese Lage der Dinge mir streng genommen eigentümlich vorkam, war es andererseits ja mühelos, nun zu kontrollieren, wie die Sache sich in Wirklichkeit verhielt. Bei der Sättigung von Säuren und Basen miteinander erhält man ja das Wasser gleichsam als Nebenprodukt. Einer der einfachsten Reaktionsverläufe kann durch folgende Formel veranschaulicht werden:



Mische ich demnach Natronlauge mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure bei Vorhandensein von Guajaktinktur, so wird sich diese natürlich blau färben, wenn eben die Färbung ihre Ursache in der Wasserbildung bei der Reaktion hat.

Ich vermischte darum ungefähr 1 ccm Guajaktinktur mit 5 ccm Wasser (destilliert) und ließ dann aus einer Bürette 10 ccm Normal-NaOH herabrinnen. Eine gelbgrüne Lösung ent-

stand. Zu dieser ließ ich unter Umrühren Normal- H_2SO_4 fließen. Schon bei Zusatz der ersten Kubikzentimeter H_2SO_4 begann ein Farbenwechsel vor sich zu gehen und nachdem 10—12 ccm zugesetzt worden waren, hatte die Mischung eine schöne, blaue Farbe angenommen, die bei Säureüberschuß nicht verschwand und die charakteristisch war für die blaue Farbe, die bei der Oxydation von Guajaktinktur mit oxydierenden Stoffen wie Chlor, Brom, Eisenchlorid usw.

Der Versuch wurde dann in variiert Form wiederholt und zwar bei größerer oder geringerer Konzentration der Lauge und der Säure; immer konnte eine Blaufärbung beobachtet werden. Wurden Lauge und Säure aufeinander geschichtet, von denen die eine oder die andere vorher mit Guajaktinktur versetzt worden war, so entstand zwischen den Berührungsflächen eine blaugrüne Zone.

Die Guajaktinktur erinnerte hier somit gewissermaßen an das Verhalten der Indikatoren bei z. B. Titrieranalysen. Der Unterschied ist gleichwohl erheblich. Man erinnere sich z. B. der Lackmuslösung oder des Phenolphthaleins, von denen die erstere rot gefärbt wird von der Säure, während das letztere farblos bleibt. Wird dagegen Alkali in geringstem Überschuß hinzugesetzt, so nimmt die Lackmuslösung eine blaue Farbe an, während andererseits Phenolphthalein rot wird und zwar unabhängig davon, ob die resp. Indikatoren mit Säure oder Lauge zusammengemischt sind oder nicht vor dem Versuche. Ganz anders verhält es sich anscheinend mit der Guajaktinktur. Diese muß unter der Einwirkung von Säure und Lauge stehen, um eine blaue Färbung annehmen zu können, denn weder Natronlauge noch Salzsäure konnten für sich allein eine Blaufärbung bewirken. Keineswegs trat eine Blaufärbung ein, wenn die Guajaktinktur hinzugemischt wurde, nachdem die Reaktion dieser beiden Stoffe aufeinander nach der Mischung als abgeschlossen zu betrachten war.

Auch mit verschiedenen Säuren und Basen wurden Versuche angestellt und hierbei bekräftigte sich die voraus gemachte Erfahrung, daß nach der Vermischung von Säure und Lauge eine Blaufärbung des ausgefällten Guajakharzes, die bei

einem Überschuß von Säure nicht verschwand, erzielt wurde, wenn Guajaktinktur vorhanden war.

Die Säuren und Basen, die in dieser Weise erprobt wurden, waren Chlorwasserstoff-, Schwefel-, Wein-, Essig-, und Zitronensäure zusammen mit Kali- und Natronlauge sowie Ammoniak und Kalkwasser.

Von besonderem Interesse war es, das Verhalten der Kohlensäure in dem eben erwähnten Fall zu studieren. Ich leitete Kohlensäure, die zuerst Schwefelsäure hatte passieren müssen, in eine Mischung von Natronlauge und Guajaktinktur über. Auch jetzt trat eine deutliche Blaufärbung der Mischung ein. Nahm ich indessen Wasser, das unter Druck mit Kohlensäure gesättigt worden war, etwa eine Flasche gewöhnlichen Mineralwassers, und goß dieses in einen Becher, der Natronlauge + Guajaktinktur enthielt, so zeigte sich die Mischung in prächtigstem Blau.

Da ich befürchtete, daß vielleicht eine Spur von Eisen in der Mischung vorhanden sein könne, das störend einzuwirken imstande war, beschaffte ich mir von einer Mineralwasserfabrik mit destilliertem Wasser unter Druck dargestelltes kohlen-saures Wasser. Hierin konnte kein Eisen nachgewiesen werden.

Dies Wasser erhielt in vorher bereits geschilderter Weise sogleich eine starke Blaufärbung bei Vermischung mit NaOH + Guajaktinktur.

Andererseits dachte ich: Die Kohlensäure selbst muß mir meine Annahmen bestätigen können betreffs der Bruchteile von Wasser als Ursache der Blaufärbung.

Die Lösung des Kohlendioxyds reagiert gegen Lackmus sauer. Es ist also in der wässerigen Lösung eine Säure vorhanden. «Die Formel für Kohlensäure ist H_2CO_3 und sie zerfällt äußerst leicht in Wasser und das Anhydrid CO_2 .»¹⁾ Hierbei mußte somit mit Guajaktinktur blaugefärbt werden.

Die Probe verlief folgendermaßen. In einem Becher, der ungefähr 400 ccm faßte, wurden 5 ccm Tinktur mit ungefähr 20 ccm destilliertem Wasser gemischt. Hierzu wurden dann un-

¹⁾ Ostwald, Grundlinien d. anorg. Chem. S. 397. Leipzig (1900).

gefähr 300 ccm von unter Druck mit Kohlensäure versehenem destilliertem Wasser zugemischt. Die Mischung war milchweiß und erst nach Verlauf einiger Stunden konnte eine sehr schwache Blaufärbung beobachtet werden. Stellte man jedoch das Gefäß mit dem Gemenge in warmes Wasser, so trat die Blaufärbung weit schneller ein; sie wies aber längst nicht den von mir erwarteten Grad der Intensität auf. Erst nach Verlauf von 24 Stunden hatte die Mischung eine deutliche Blaufärbung angenommen.

Zur Erklärung des Umstandes, daß die Blaufärbung nicht mit der vermuteten Intensität eintrat, konnte folgendes dienen. Man konnte sich denken, daß das Kohlendioxyd bei seiner Verdunstung sozusagen das Wasser mitnimmt. Das Kohlendioxyd ist ja wie alle Gase überhaupt sehr schwer vollkommen wasserfrei darzustellen. Da nun CO_2 sich mit H_2O vereinigt, so kann es möglich sein, daß das Gas sich verflüchtigt hat nicht als CO_2 unter Zurücklassung von H_2O , sondern mindestens teilweise oder doch zum größten Teile als H_2CO_3 .

Somit muß man also annehmen, daß unzweifelhaft eine «Oxydation» der Guajaktinktur stattgefunden hat bei der Neutralisation der eben genannten Säuren und Basen.

Interessant war das Verhalten von Magnesiumoxyd. Magnesia alba, ein Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, wurde so lange geglüht, bis die Kohlensäure verschwand. Eine erkaltete Probe wurde mit etwas Wasser (destilliert) in einer Porzellanschale verrührt und mit Guajaktinktur versetzt: eine gelblich grüne Lösung entstand. Hierzu wurde tropfenweise verdünnte Schwefelsäure (10%) gesetzt. Eine schöne Blaufärbung war die Folge. Deren ungewöhnliche Intensität ließ mich auf den Gedanken kommen, ob vielleicht Eisen im Gemisch vorhanden sei. Eine geringere Quantität 2—3 g wurden daher aufs neue geglüht und zwar mit Gebläseflamme in einem Platintiegel ungefähr eine halbe Stunde lang. Der erkaltete Rückstand verhielt sich doch in ganz derselben Weise wie vorher erwähnt.

Das Vorhandensein von Eisen scheint nur aus folgenden Gründen ausgeschlossen zu sein. Glühe ich nämlich Eisencarbonat oder ein anderes Eisensalz — d. h. diejenige Vereinigung,

in welcher hier Eisen eventuell vorkommen könnte — allein, so entsteht ja Eisenoxyd. Wird dieses mit Wasser und Guajak-tinktur übergossen, so entsteht auch bei Erhitzung keine Veränderung. Auch zeigte sich keine Spur von Blaufärbung, wenn verdünnte Schwefelsäure zugesetzt wurde.

Diese Erscheinung rührt daher, daß Eisenoxyd in Säuren unlöslich ist. Dies gegläute Eisenoxyd ist in Säuren nahezu unlöslich und geht nur bei tagelangem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung (Ostwald).¹⁾

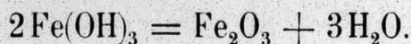
Die Blaufärbung kann aus diesem Grunde nur als von Bruchteilen von Wasser herrührend betrachtet werden, das sich bildet nach der Formel: $MgO + H_2SO_4 = MgSO_4 + H_2O$.

Magnesiumoxyd verhält sich somit anders als Zinkoxyd und zwar aus Gründen, die weiter unten angeführt werden.

In meinem vorigen Aufsätze machte ich die Mitteilung, daß gerade eben ausgefälltes Eisenoxyd sich bei Zusatz von Guajaktinktur nicht veränderte, daß dagegen bei Erhitzung eine Blaufärbung entstehe.

In Übereinstimmung mit der zuvor gemachten Beobachtung betreffs der Blaufärbung der Tinktur und zwar zugleich auch als Stütze und Beweis ihrer Richtigkeit kann nunmehr eine andere Erklärung gegeben werden, die bei weitem mehr befriedigen dürfte.

Bei Fällung von Eisenchloridlösung mit z. B. Ammoniak entsteht wie bekannt Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$. Alle Fachleute sind einig darin, daß sowohl bei längerer Aufbewahrung der getrockneten Fällung, wie bei der Erhitzung Wasser und Eisenoxyd (Fe_2O_3) entstehen nach der Formel:



E. Schmidt²⁾ schreibt hierüber: «Trocknet man Eisenhydroxyd bei höherer Temperatur, oder kocht man dasselbe im frisch gefällten Zustande längere Zeit mit Wasser, so wird es dichter und nimmt eine dunklere Farbe an, indem es in wasserärmere³⁾ Verbindungen übergeht.»

¹⁾ Grundl. d. Anorg. Chem., S. 580.

²⁾ Ausführl. Lehrb. der Pharm. Chem., S. 737 (Braunschweig 1887).

³⁾ Im Original nicht gesperrt gedruckt.

Auch hier müssen es also die Bruchteilchen des Wassers sein, die im Begriff Wasser zu bilden die Tinktur blaufärben. Vorerst wird nun die Untersuchung der Einwirkung der Säuren auf die Oxyde bei Vorhandensein von Guajaktinktur fortgesetzt.

Besonders bemerkenswert war das Verhalten der Stoffe bei Zinkoxyd. Wird nämlich Zinkoxyd mit Schwefelsäure behandelt, so dürfte die Reaktion nach folgender Formel vor sich gehen: $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

In Übereinstimmung mit der vorher gemachten Erfahrung, sollte also hier gleichfalls die Guajaktinktur blaugefärbt werden. Dies trat indessen nicht ein, wie auch die Zusammenmischung oder Lösung vorgenommen wurde.

Es mußte nun schließlich untersucht werden, wie Zinkhydroxyd $\text{Zn}(\text{OH})_2$ sich in gleichem Falle verhalten würde.

Zinksulfatlösung wurde unter Vermeidung eines Überschusses des Fällungsmittels (NaOH) versetzt. Die Fällung wurde aufgesammelt und völlig ausgewaschen. Zur Probe dieser Mischung wurde Guajaktinktur und dann sowohl Salz- wie Schwefelsäure hinzugesetzt. Dabei verhielt sich das Zinkhydroxyd ganz in derselben Weise wie das Zinkoxyd: Eine Blaufärbung konnte nicht erzielt werden, wie auch immer das Hydroxyd mit den verschiedenen Säuren behandelt wurde.

Von Interesse war weiterhin auch, festzustellen, wie Zinkhydroxyd an und für sich sich zur Guajaktinktur verhielt, so z. B. bei Erwärmung. Man könnte sich ja denken, daß Zinkhydroxyd in derselben Weise wie Eisenhydroxyd nach folgender Formel Wasser unter Bildung von Zinkoxyd abgäbe: $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$. In diesem Falle müßte die Tinktur sich ja blau färben. Dies geschah indessen nicht: weder in der Kälte noch beim Kochen wurde Blaufärbung erzielt. Dies war ja übrigens vorauszusehen. Man muß im Gegenteil das Hydroxyd wenigstens schwach glühen, um es von Wasser zu befreien, und hierbei kann selbstverständlich die Guajakprobe nicht weiter in Anwendung kommen.

Wegen des verschiedenen Verhaltens von Zinkoxyd und Zinkhydroxyd gegenüber den übrigen erwähnten Metalloxyden

wurden ebenfalls Versuche mit Eisenhydroxydul angestellt. Eisen ist ja wie Zink ein Wasserstoff deplazierendes Metall.

Da Eisenoxydul infolge der Leichtigkeit, mit der es oxydiert, an der Luft in freiem Zustande nicht kann dargestellt werden, so wurde der Versuch etwa folgendermaßen zur Ausführung gebracht, daß nämlich ca. 1 g Ferrosulfat in etwa 5 g destilliertem Wasser aufgelöst und mit abwechselnd 4, 6—10 ccm normaler Natronlauge gefällt. Eine grünbläuliche Fällung entstand. Der Mischung wurde Guajaktinktur hinzugesetzt und unmittelbar darauf normale H_2SO_4 , bis die Fällung sich auflöste. Wie auch die Mischung ausgeführt wurde, stets blieb eine Färbung der Guajaktinktur aus. Eisenhydroxydul verhielt sich somit in derselben Art und Weise wie Zinkoxyd und Zinkhydroxyd.

Wie oben schon gesagt, bewirkten die Oxyde und Hydrate von Ba, Mg und Ca bei Sättigung mit einer Säure Blaufärbung der Guajaktinktur. Die Salze $BaCl_2$, $MgSO_4$ und $CaCl_2$ werden nun in derselben Weise behandelt wie das Ferrosulfat, um einen Vergleich anzustellen. Etwa 1 g wurde in Wasser aufgelöst. Hierzu wurden 5—10 ccm normales NaOH sowie Guajaktinktur gefügt. Bei Sättigung mit H_2SO_4 entstand stets eine deutliche Blaufärbung.

Interessant war eben das Verhalten von Chlorkobalt zur Guajaktinktur.

Das Salz, das hierbei zur Anwendung kam, bestand aus großen tiefroten Krystallen und dürfte der Formel $CoCl_2 + 6H_2O$ entsprochen haben. Die wässrige Lösung hiervon blieb sogar bei Erhitzung unverändert, wenn Guajaktinktur hinzugesetzt wurde. Eine geringe Quantität des Salzes wurde in Wasser gelöst. Der schwach rosenroten Lösung wurden einige Kubikzentimeter normal NaOH hinzugesetzt. Eine lavendelblaue Fällung entstand, die mit Zusatz von einem oder anderem Kubikzentimeter Guajaktinktur eine grünblaue Färbung annahm. Wurde hierzu dann normale H_2SO_4 zugesetzt, so entstand eine intensive Blaufärbung, die an Schärfe nur mit derjenigen verglichen werden konnte, die entstand, wenn Chlorwasser zu einer gleichen Menge Tinktur hinzugesetzt wurde.

Wird die Guajaktinktur bei der eben erwähnten Reaktion ausgeschlossen, so wird die lavendelblaue Fällung sofort von der Schwefelsäure aufgelöst und man erhält wieder eine rosenfarbige Lösung. Wird hierzu sogleich nach der vollendeten Auflösung der Fällung Guajaktinktur gesetzt, so entsteht jetzt ebenfalls Blaufärbung, die jedoch wesentlich schwächer erscheint, als wenn Guajaktinktur hinzugefügt worden wäre, während des Verlaufes der Reaktion; in diesem Falle pflegt die Färbung ja ein weit intensiveres Blau aufzuweisen.

Dies scheint darauf hinzudeuten, daß, obwohl die gebildete Fällung sofort durch die Schwefelsäure aufgelöst zu werden scheint, die Reaktion gleichwohl nicht so rasch beendet wird, wie man anzunehmen geneigt sein könnte.

Wie bekannt, sind Kobaltsalze in wasserhaltigem Zustande im allgemeinen rot, in wasserfreiem Zustande dagegen blau. Die Lösung von Chlorkobalt wird mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Diese Säuren sind ja ebenfalls wasserentziehende Mittel; sie nehmen das Wasser auf. Die sogenannte sympathetische Tinte, die ein gleiches Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Lösung von Chlorkobalt. Bereits durch ganz mäßige Erwärmung wird die Schrift sichtbar. Diese jetzt geschilderten Umstände stehen selbstverständlich in Zusammenhang mit der Intensität, mit der die Guajaktinktur bei den oben beschriebenen Versuchen blau gefärbt wurde.

Endlich suchte ich nun eine Art und Weise zu ersinnen, wie ich quantitativ (möglichst durch kolorimetrische Methode) die gebildete Wassermenge bestimmen konnte. Hierdurch glaubte ich ein Maß zu erhalten für das gebildete Wasser bei der Umsetzung zwischen Baryumhydroxyd und Schwefelsäure. Die Reaktion verläuft ja in folgender Weise: $\text{Ba(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Eine augenblickliche Fällung geht ja vor sich bei der Vermischung dieser beiden Stoffe, wobei BaSO_4 und H_2O gebildet werden müssen.

Indessen erhielt man hier keine Blaufärbung von wesentlicher Bedeutung, obwohl verhältnismäßig bedeutende Mengen von Ba(OH)_2 und H_2SO_4 aufeinander einwirkten. Mit Guajak-

tinktur ergab die $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lösung wie gewöhnlich eine gelbgrüne Färbung. Wurde verdünnte Schwefelsäure hinzugesetzt, so entstand freilich eine Blaufärbung, jedoch eine sehr schwache und zwar war sie viel weniger intensiv, als ich eigentlich erwartet hatte.

Ich ziehe aus diesem Umstande den Schlußsatz, daß Wasser nicht in der Menge gebildet worden ist, wie oben beschriebene Reaktion angibt.

In der Literatur findet man keine Angaben über die Zusammensetzung des Baryumsulfats (Krystallwasser usw.), sondern dies wird ganz einfach als BaSO_4 bezeichnet. Bei der quantitativen Bestimmung von Schwefelsäure mit Ba mußte ja doch, damit man ein richtiges Resultat erhielt, eine Glühung des durch Fällung gewonnenen Sulfates vorgenommen werden.

Aus dem oben Angeführten scheint demnach mit aller wünschenswerter Deutlichkeit hervorzugehen, daß die Guajak-tinktur als ein Reagens für die Wasserbildung bei der Sättigung von Säuren und Basen betrachtet werden kann.

Diese Reaktionen sind ja von fundamentaler Bedeutung und beanspruchen demzufolge das allergrößte Interesse.

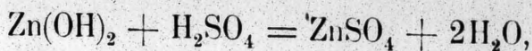
Hätte hierzu eine quantitative Bestimmung des entstandenen Wassers gefügt werden können, wäre die Reaktion natürlich wertvoller gewesen. Eine derartige Methode — wenigstens kolorimetrische — ist vielleicht auf der Basis dieser meiner Untersuchungen sehr wohl denkbar. Da meine Zeit indessen äußerst beschränkt ist und andere Kollegen möglicherweise bald auftreten werden mit anderen Erklärungen als den von mir gegebenen, so habe ich von der Ausarbeitung einer solchen Methode Abstand nehmen müssen.

Andererseits glaube ich doch, daß bereits nun gewisse Schlußsätze gezogen werden können betreffs der Zusammensetzung jener Salze, bei deren Entstehen keine Blaufärbung der Guajaktinktur beobachtet werden konnte. Um daher die Aufmerksamkeit auf diese Reaktion zu lenken und da, wie sich weiter unten ohne weiteres ergeben wird, gewichtige Gründe für meine Schlußsätze vorzuliegen scheinen, nehme ich keinen Moment Anstand, in aller Kürze darüber zu han-

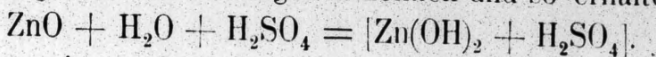
deln, auch auf die Gefahr hin mit den herrschenden Anschauungen in strikten Widerspruch treten zu müssen.

Wegen des Verhaltens von Zinkoxyd und Zinkhydroxyd gegenüber Säuren, das oben besprochen worden ist, würde man somit zu der Annahme geneigt sein, daß sich kein Wasser bei der Reaktion bildete, insofern die Guajaktinktur sich nicht blau färbte. Dies ist auch keineswegs unwahrscheinlich. Zinksulfat scheidet sich somit scharf von NaCl , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgCl_2 u. s. f. Salzen, deren Bildung oben behandelt worden ist, dadurch, daß es keine neutrale Reaktion hat. Eine Zinksulfatlösung reagiert sauer und färbt Lackmuspapier rot.

Wenn Wasser nicht gebildet wird, falls Zinkhydroxyd in Schwefelsäure aufgelöst wird, so kann, wie klar auf der Hand liegt, die Formel nicht lauten:



sondern: $\text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4]$. Die große Klammer soll hierbei andeuten, daß $\text{Zn(OH)}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ sich zu einem Molekül vereinigt. Andererseits müßten $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4$ erst in Gegenwart von Wasser (so ist es auch in der Tat) eine Vereinigung miteinander eingehen können und so erhalten wir:



Zinksulfat zeigt auch ganz eigentümliche Verhältnisse bei der Erhitzung. E. Schmidt¹⁾ bemerkt hierüber: «Die Krystalle des Zinksulfats verwittern schwach an der Luft; im Vacuum und bei 100° verlieren sie 6 Moleküle Wasser. Das siebente Molekül Wasser geht erst bei 200° weg.»

Wenn daher in Wasser gelöstes Zinksulfat nicht länger geschrieben werden kann ZnSO_4 , sondern ein größeres Molekül hat, kann die Reaktionsformel: $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$ nicht länger richtig sein. Das Verhalten der Schwefelsäure zum Wasser deutet auch darauf hin. SO_3 vereinigt sich mit H_2O zu H_2SO_4 ; wird H_2SO_4 mit Wasser gemischt, so geht die Vermengung unter starker Wärmeentwicklung vor sich. «Die Vereinigung, die bei der Aufnahme von Wasser in erster Linie gebildet wird, hat folgende Zusammensetzung: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und kann bei Winterkälte krystallisiert erhalten werden. Die

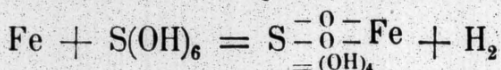
¹⁾ Ausführl. Lehrb. der Pharm. Chem. (Braunschweig 1887).

Mischung muß indessen unter stetiger Erwärmung geschehen und zwar so lange, bis noch ein weiteres Molekül aufgenommen worden ist.»¹⁾ Im selben Sinne schreibt Erdmann²⁾: «Gemische von Schwefelsäure und Wasser heißen im allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein viele Erscheinungen weisen darauf hin, daß es verschiedene Hydrate der Schwefelsäure gibt, in denen das Wasser nach festem Verhältnis mit der Säure verbunden ist. Es geht dies namentlich aus dem sehr auffälligen Verhalten hervor, welches verdünnte Schwefelsäuren beim Abkühlen zeigen. Je nach größerem oder geringerem Wassergehalte beobachteten Pfaundler und Schnegg, sowie neuerdings Hillmayr mitunter hohe, bei anderen Konzentrationen wieder sehr tief liegende Schmelzpunkte.»

Somit würde man berechtigt sein, anzunehmen, daß das Monohydrat H_2SO_4 wenigstens 2 Moleküle H_2O aufnimmt. Aus diesem Grunde könnte man sich die Formel für Schwefelsäure in wässriger Lösung denken wie folgt: $H_2SO_4 + 2H_2O = S(OH)_6$. Wirkt Zink hierauf ein, würde die Reaktion folgendermaßen verlaufen: $S(OH)_6 + Zn = S \begin{matrix} \overset{O}{-} \\ \underset{(OH)_4}{=} \end{matrix} Zn$. Diese Zinksulfatformel wäre somit der oben erhaltene: $[Zn(OH)_2 + H_2SO_4]$.

Wie oben erwähnt wurde, verhielt sich Ferrohydroxyd in derselben Weise wie Zinkhydroxyd: eine Auflösung mit Schwefelsäure wurde vorgenommen, ohne daß die Guajaktinktur reagierte.

Die Reaktion zwischen Eisen und verdünnter Schwefelsäure würde also auch hier folgendermaßen verlaufen:



oder des besseren Überblickes wegen: $[Fe(OH)_2 + H_2SO_4]$.

Viele Umstände deuten ja auch darauf hin, daß die Sache sich so verhält. Hier soll nur hingewiesen werden auf den Gegensatz in der Färbung der Oxydulsalze und der Oxydsalze, die hier, wie von allen zugegeben wird, beruht auf dem Vorhandensein von Eisenhydroxyd, das durch Hydrolyse entstanden ist.

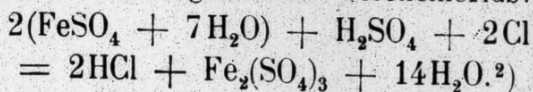
¹⁾ C. W. Blomstrand, Lærob. i Oorgan. Kemi. Lund 1897.

²⁾ Lehrb. d. Anorg. Chem. von Prof. Dr. H. Erdmann, S. 250 (Braunschweig 1900).

An dieser Stelle soll nur die natürliche Erklärung des Oxydationsverlaufes der Eisensalze erwähnt werden, wenn man ausgeht von obiger Formel für z. B. Ferrosulfat.

Wie bekannt, erfordert ein Molekül Ferrosulfat ein Atom Chlor, wenn eine vollständige Oxydation von Ferrosulfat zu Ferrisulfat stattgefunden haben soll. Betrachtet man die Formeln für diesen Oxydationsverlauf etwas näher, so ersieht man, daß dieser von den meisten Autoren entweder dargestellt wird (unter Hinweis darauf, daß ebenfalls Eisenchlorid gebildet wird) in folgender Weise:

$6(\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}) + 6\text{Cl} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 42\text{H}_2\text{O}^1)$
oder mit Ausschluß des gebildeten Eisenchlorids:



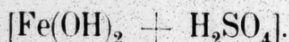
Es liegt auf der Hand, daß diese Reaktionsformeln nicht den wirklichen Ausdruck für den Reaktionsverlauf repräsentieren können, der zwischen Chlor und Ferrosulfat vor sich geht. Das Wasser, das auch hier ganz sicher eine Rolle spielt, wird ganz einfach abgeschieden und in derselben Menge nach wie vor der Reaktion. Somit haben wir als Produkt in der ersten Formel 42 Moleküle Wasser und in der letzteren 14 Moleküle, also gerade die Wassermenge, von der von Anfang an ausgegangen wurde. In der letztgenannten der beiden Formeln würde sogar der gebildete Chlorwasserstoff (2HCl) seinen Wasserstoff von der Schwefelsäure erhalten haben. Andererseits ist es klar und deutlich, daß die oxydierenden Wirkungen des Chlors nur von seiner Umsetzung mit Wasser herrühren, bei welcher sich Sauerstoff in seiner reaktionsfähigsten Form bildet: $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{O}$.³⁾ Die Teilnahme des Wassers an der Reaktion muß somit angegeben werden, wenn ein wahrheitsgemäßes Bild des Verlaufes der Reaktion gegeben werden soll. Dies kann man andererseits wieder nicht tun, ohne daß man Kenntnis von dem Moleküle des Ferrosulfates in der Wasser-

¹⁾ Hammarsten, Kortf. Lärobok i Farm. Kemi, S. 165.

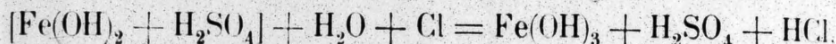
²⁾ Ausführlich. Lehrbuch der Pharm. Chemie von Prof. Dr. Ernst Schmidt, S. 216.

³⁾ Lehrb. d. Anorg. Chem. v. Prof. Dr. H. Erdmann, S. 273.

lösung hat. Aus obenerwähnten Gründen würde diese Formel sein: $\overset{\text{VI}}{\text{S}} - \overset{\text{O}}{\underset{(\text{OH})_4}{\text{O}}} - \text{Fe}$ oder besserer Übersichtlichkeit wegen:



Mit dieser Formel ist es leicht, den Verlauf der Reaktion mit Chlor anschaulich zu machen, nämlich folgendermaßen:

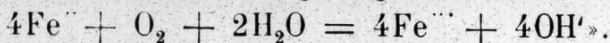


Ferrihydroxyd findet sich hier in sogenanntem kolloidalen Zustande und wird angesehen durch Hydrolyse entstanden zu sein.

Ostwald¹⁾ bemerkt hierüber: «Doch zeigen die meisten Ferrisalze in wässriger Lösung gelbe bis braunrote Farbe. Diese rührt aber nicht von Ferriion her, sondern von vorhandenem Ferrihydroxyd, welches sich im kolloidalen Zustande gelöst vorfindet. Die regelmäßige Bildung dieses Bestandteils erfolgt, weil Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, eine sehr schwache Base ist und daher durch die hydrolytische Wirkung des Lösungswassers (S. 255) aus den Salzen ausgespaltet wird.»

Folgende Einwendung gegen den von mir aufgestellten Oxydationsverlauf von Ferrosulfat mittels Chlor kann ja vorgebracht werden, daß Sauerstoff keine Rolle bei der Oxydation zu spielen schien. Wahrscheinlich bildet sich in diesem Falle kein Sauerstoff, sondern Hydroxyl nach der allgemeinen Regel, daß die unbeständigsten Vereinigungen zuerst gebildet werden.

Indessen oxydiert sich eine Ferrosulfatlösung bereits durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft. Hierüber schreibt Ostwald:²⁾ «Auch beim Stehen an der Luft verwandeln sich Ferrosalze in Ferrisalze. Hierbei beteiligt sich der Sauerstoff der Luft, indem er mit dem Wasser Hydroxylion bildet und so das negative Ion liefert, welches gleichzeitig entstehen muß, wenn die positive Ladung des Ferroions vermehrt wird. Der Vorgang kann durch die Gleichung dargestellt werden:

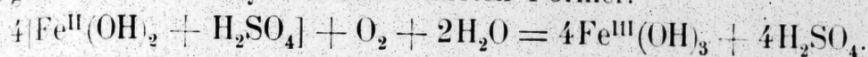


Schreibt man nun den Oxydationsverlauf mit Ferrosulfat statt dessen und ohne elektrolytische Bezeichnung, so findet

¹⁾ Grundlin. d. Anorg. Chem. von W. Ostwald, S. 575.

²⁾ Grundlin. d. Anorg. Chem. von W. Ostwald, S. 576.

man leicht die Übereinstimmung, die statthat mit der vorhergehenden elektrolytisch bezeichneten Formel:



Der Oxydationsverlauf von Ferrosulfat würde somit eine einfache Erklärung erhalten und könnte demgemäß völlig erschöpfend veranschaulicht werden durch die hierfür aufgestellte Formel.

Als Konsequenz des eben erwähnten Falles würden, wie klar auf der Hand liegt, auch andere Schlußsätze gezogen werden können. Da diese Verhältnisse aber streng genommen außer dem Rahmen dieses Aufsatzes liegen, werden sie hier nicht weiter erwähnt.

Ich berühre daher in meinen Schlußausführungen mit einigen Worten die Guajakblutprobe.

Es dürfte wohl ohne weiteres als ausgemacht angesehen werden, daß nunmehr nach Kenntnisaufnahme von obenerwähnten Verhältnissen die Ansicht, daß eine Überführung von sei es Ozon oder Hydroxyl von seiten des Blutes auf die Guajak-tinktur bei Vorhandensein von «ozonhaltigem» Terpentinöl oder Wasserstoffperoxyd möglich sei, nicht länger mehr als haltbar gelten kann.

Wasser muß wahrscheinlich gebildet werden, wenn eine Blaufärbung der Tinktur stattfinden soll. Also muß Blut + Reagens Wasser bilden. Dies ist auf zweierlei Weise denkbar. Entweder so, daß das Terpentinöl Sauerstoff oder Hydroxyl abgibt und das Blut Wasserstoff oder aber, daß das Blut Sauerstoff bezw. Hydroxyl und das Terpentinöl Wasserstoff abgibt.

Durch die Arbeiten einer großen Anzahl von Forschern ist es klar geworden, daß vor allem im Blute, aber auch in verschiedenen tierischen Geweben oder Zellen eine Menge von ungesättigten Verbindungen vorkommen, die zur Aufnahme von Sauerstoff befähigt sind: man hat diesen den Namen «Oxydasen» beigelegt. Da diese Oxydasen äußerst leicht oxydiert werden, muß es nur im Anschlusse an die oben aufgestellte Alternative das Blut sein oder richtiger vielleicht die in diesem vorkommenden Oxydasen, die der Sauerstoff bezw. das Hydroxyl dem «ozonisierten» Terpentinöl entnehmen und damit Wasser bilden, welches

dann weiterhin wiederum die Ursache der Blaufärbung der Guajaktinktur darstellt.

Folgende Versuche bekräftigen, scheint es mir, diese Annahme in wesentlichem Maße.

Sind die Oxydasen leicht oxydierbare, müssen sie auf der andern Seite kräftige Reduktionsmittel sein. Es ist daher denkbar, daß ein stark reduzierend wirkender Stoff plus «ozonhaltigem» Terpentinöl oder Wasserstoffperoxyd die Guajaktinktur blaufärben wird. Einen solchen Stoff haben wir, wie bekannt, im Traubenzucker. Reduktionen mit Traubenzucker gehen nun bekanntlich nicht in der Kälte vor sich, sondern eine Erwärmung ist vonnöten.

Wurde eine Lösung von Traubenzucker nach ihrer Ver-
setzung mit Guajaktinktur fast bis zum Siedepunkt erhitzt, wurde dann der Mischung eine Wasserstoffperoxydlösung oder stark «ozonisierter» Terpentin hinzugesetzt, so entstand Blaufärbung der Tinktur. Besonders mit Terpentin war sie äußerst kräftig.

Der Traubenzucker spielte somit hier die Rolle des Blutes bei der Guajakreaktion. Wasserstoffperoxyd scheint sich übrigens in anderer Weise als das Terpentinöl bei der Guajakreaktion zu verhalten. Man würde somit die Blaufärbung der Tinktur hierbei erklären können, indem man sie ganz einfach von einer Wasserbildung abhängig sein läßt, bei Zersetzung von H_2O_2 .

Um so weit wie möglich die Beschaffenheit des Gases auszuforschen, das sich bei der Mischung von Wasserstoffsperoxyd mit Blut entwickelt, wurde folgender Versuch angestellt: 15 g Ochsenblut wurden in einem Kolben, der 1000 ccm faßte, über-
gossen mit 300 ccm 3%igem Wasserstoffperoxyd. Während der Wärmeentwicklung, die hier mit bloßer Hand wahrnehmbar war, füllte sich der Kolben unter gleichzeitiger Schaumbildung wegen der reichlichen Gasentwicklung fast ganz und gar. Ein glimmendes Holzspänchen entzündete sich unmittelbar, nachdem es in den mit langem, schmalem Hals versehenen Kolben eingeführt worden war. Bei erneuten Versuche wurde das entwickelte Gas sowohl in klares Baryt- wie Kalkwasser über-
geleitet. Beide erfuhren eine Trübung, nachdem das Gas hin-
eingeleitet worden war.

Das das Kalkwasser trübende Gas, das ja hier Kohlendioxyd sein sollte, könnte sich aber bereits, wie nicht undenkbar ist, im Blute befunden haben. Dieses war nämlich bereits einen Monat alt und war, um es vor Fäulnis zu schützen, mit einigen Tropfen Äthyläther versetzt worden. Andererseits dürfte der Sauerstoff in statu nascendi wohl zur Bildung von Kohlendioxyd beigetragen haben können.

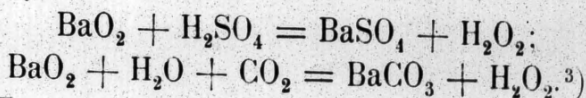
Sollte man demnach eine einigermaßen sichere Stütze liefern können für die Annahme, daß Wasserstoffperoxyd gebildet wird, so würde dieser Umstand selbstverständlich eine Bedeutung haben für die Erklärung des Oxydationsverlaufes im Tierorganismus.

«Nach Wurster soll sich Wasserstoffsperoxyd ganz allgemein bei der Lebenstätigkeit des pflanzlichen und tierischen Protoplasmas bilden, indessen kann dies noch nicht als sicher bewiesen betrachtet werden.»¹⁾

«Die Fähigkeit der Zellen, Superoxyde und ebenfalls Wasserstoffsperoxyd zu bilden, ist wenigstens für gewisse Pflanzenorganismen höchst wahrscheinlich gemacht worden. Eine Häufung in der Zelle von dem bisweilen möglicherweise in größerer Menge gebildeten, als Protoplasmagift wirkenden Wasserstoffsperoxyds wird dabei, wie man annimmt, durch ein sowohl in der Tier- wie in der Pflanzenzelle allgemein auftretendes Enzym, das nach Loew Katalase benannt wird, verhindert, weil dieser Stoff zersetzt Wasserstoffsperoxyd, so Sauerstoffmoleküle frei werden.»²⁾

Obwohl der folgende Versuch, die Bildung von Wasserstoffsperoxyd zu erklären, nur auf Annahmen gestützt ist, so wage ich es dennoch, auf Grund des dieser Frage entgegengebrachten großen Interesses folgendes anzuführen.

Wie bekannt, bildet sich nach folgender Formel Wasserstoffsperoxyd:



¹⁾ Erdmann, Lehrb. d. Anorg. Chem., S. 139.

²⁾ Hammarsten, Kortfatt. Lärob. i Fysiol. Kemi, S. 4.

³⁾ Erdmann, Lehrb. d. Anorg. Chem., S. 140.

Wie hieraus hervorgeht, sind es die in statu nascendi gebildeten Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle, die Wasserstoff-superoxyd bilden. Indessen wird das letztere auch unter anderen Umständen gebildet, z. B. nach folgendem Satze: «Eine wichtige Verwendung besteht darin, daß sich metallisches Gold in verdünnter Lösung von Cyankalium unter Mitwirkung des Luft-sauerstoffes zu Kaliumgoldcyanid auflöst, entsprechend der Formel $2\text{Au} + 8\text{KCy} + 2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{KAu}(\text{Cy})_4 + 6\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$. Wie aus der Formel ersichtlich ist, bildet sich neben dem Goldsalz Kali und Wasserstoffperoxyd. Es ist schon früher erwähnt worden, daß die Entstehung des letzteren bei Oxydationen durch freien Sauerstoff eine häufige Erscheinung ist.»¹⁾

Wie aus der Formel hervorgeht, ist demnach Wasserstoffperoxyd aus dem Sauerstoff der Luft und Wasserbruchteilen entstanden.

Man sollte sich demgemäß sehr wohl denken können, daß bei der Umsetzung von Säuren und Basen innerhalb des Tierorganismus die Bruchteile des Wassers $\text{OH} + \text{H}$ sich mit dem eingeatmeten Sauerstoff verbinden oder eventuell ein durch letztere entstandenes organisches Oxyd mit leicht abzugebendem Sauerstoff, so daß sich hierdurch Wasserstoffperoxyd bildete. Die Säure ist hier CO_2 und die Basen Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Die letztgenannten sind durch Hydrolyse zerfallen und reagieren alkalisch. Durch Umsetzung mit CO_2 bei Vorhandensein von Guajaktinktur wird dieser gebläut: Wasser wird gebildet. Der entstandene Wasserstoffperoxyd würde sofort zerfallen und zwar in der Weise, daß Sauerstoff in statu nascendi gebildet würde. Dieses würde in der Weise oxydieren, daß sich unmittelbar Kohlensäure bildete; die in ihrer Ordnung wiederum mit Alkalicarbonat umgesetzt wird, so daß die Elemente des Wassers beweglich würden usw. Der Gehalt an Kohlensäure würde somit erhöht werden, während der Sauerstoff eine Verminderung erfährt beim Verlaufe des Oxydationsprozesses.

II.

Würde sich somit die auf Grund oben erwähnter Reaktionen mit Guajaktinktur von mir gehegte Vermutung als richtig

¹⁾ Ostwald, Grundl. d. Anorg. Chem., S. 475.

erweisen, nämlich daß ein «Oxydationsprozeß» mit Wasserbruchteilen vor sich gegangen ist, so würde diese Beobachtung nicht ohne wesentliche Bedeutung für die Auffassung von einer ganzen Reihe chemischer Prozesse bei den Organismen sein. Ich lasse deswegen hierüber einige Andeutungen folgen.

Da die außerordentlich wichtige Rolle ja bekannt ist, die Sauer- und Wasserstoff im Pflanzen- wie im Tierleben spielen — abgesehen von einer geringen Anzahl anderer Elemente, machen ja Sauer- und Wasserstoff die niemals fehlenden Bestandteile in sozusagen fast allen innerhalb des Organismus gebildeten organischen Vereinigungen aus —, kann man die Frage aufwerfen: In welcher Weise macht sich die lebende Zelle aus ihrer Umgebung diese für ihre Entwicklung notwendigen Grundstoffe zunutze?

Es ist klar, daß außer dem Sauerstoffe der Luft das Wasser das vornehmste Baumaterial abgeben muß, ohne welches ja weder Tier noch Pflanze zu leben vermag.

Andererseits liegt es klar auf der Hand, daß die Organismen — vor allem die Pflanzen — die Tierwelt hat ja ihre Existenz den innerhalb der pflanzlichen Organismen gemachten Synthesen zu danken — sich nicht vom Wasser als solchem aufbauen können, ebensowenig wie ein Gebäude aufgeführt werden kann von Felsstein, ohne daß es zerstückt wird, sondern die Bruchstücke des Wassers müssen auf die eine oder andre Weise im Laboratorium der Pflanze zugänglich, ich möchte sagen «mundgerecht» gemacht werden, damit eine Synthese überhaupt zustande kommen kann.

Da ich nun glaube, bewiesen zu haben, daß Guajakharz, eine in der Pflanzenwelt gebildete Substanz, eine wesentliche Beeinflussung erfährt bei der Umsetzung von Säuren und Basen miteinander, so ist anzunehmen, daß die Natur diese Methode nicht verschmäht für den Aufbau oder eventuell auch Abbau solcher Substanzen, die für die harmonische Entwicklung des Lebens nötig sind.

Es sind demgemäß die durch Umsetzung der Säuren und Basen frei gewordenen Elemente des Wassers, Sauerstoff und Wasserstoff, die hierbei in Frage kommen. Daß ein derartiger

Umsatz in der Tierwelt in mehr ausgedehntem Grade denkbar ist mit Hilfe der flüchtigen, gasförmigen Kohlensäure, habe ich oben angedeutet.

Gilt es aber die Pflanzen, so findet auch hier zweifelsohne eine derartige Umsetzung statt, aber wahrscheinlich in so beschränktem Grade, daß eine Bedeutung ihr nicht zugemessen werden kann.

Die Natur muß, das liegt auf der Hand, einen anderen Ausweg haben, um die Elemente des Wassers beweglich zu machen, d. h. sie in einen solchen Zustand zu versetzen, der sie für die Aufnahme zwecks Aufbau von Synthesen geeignet macht.

Ohne daß ich mich auf einen speziellen Fall berufen kann, in dem diese erwähnten Wasserteilchen für Erhaltung einer Synthese innerhalb der Organismen zur Anwendung gekommen sind, kommt es mir doch vor, als ob man diese Verhältnisse bisher übersehen oder ihnen doch zu wenig Beobachtung geschenkt hat, wenn es z. B. die Erklärung der Entstehung von Kohlehydraten, Fett und Eiweißstoffen in der Pflanzenwelt gilt, von denen die beiden ersterwähnten Gruppen ja ausschließlich von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden.

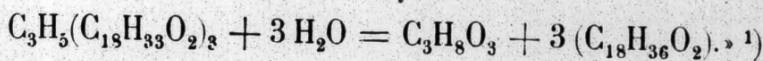
Ich werde mir daher erlauben, im folgenden einige Fälle anzuführen, wobei, wie mich bedünken will, die Annahme, daß die Elemente des Wassers beweglich werden, nicht der Stütze ermangelt.

Vor allem schien ja die Kohlensäure, wie oben erwähnt, diese Eigenschaft zu besitzen, auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften. Die Reaktion aber ging nicht mit der Geschwindigkeit vor sich, die vermutet wurde (vgl. S. 265), sondern erst nach Verlauf einiger Zeit. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde verschiedenen Ansichten Raum gegeben. Anders kann die Sache liegen in der Zelle, wo etwa osmotischem Druck, Permeabilität usw. eine wichtige Rolle zugemessen werden könnte in dieser Hinsicht, und zwar so, daß H_2CO_3 zerfällt in $\text{H}_2 + \text{O} + \text{CO}_2$ oder in $\text{H} + \text{OH} + \text{CO}_2$.

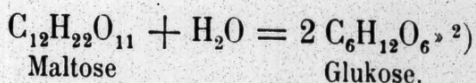
Eine außerordentlich wichtige Rolle spielen, wie bekannt, die Enzyme bei den Lebensfunktionen der Organismen. Diese

sind ihrer chemischen Konstitution nach unbekannt. So viel weiß man indessen, daß ein großer Teil davon hydrolytische Wirkung besitzt, d. h. sie können durch ihre bloße Gegenwart die Spaltung gewisser Stoffe herbeiführen, wobei eine Aufnahme der Elemente des Wassers stattfindet.

«Solche Spaltungen, die eine wichtige Rolle im Tierorganismus spielen, die am häufigsten beim Studium des Verdauungsprozesses begegnen, sind z. B. die Umsetzung der Stärke in Zucker, sowie die Zerteilung eines neutralen Fettes in die entsprechende Fettsäure und Glycerin:



In derselben Weise wie das neutrale Fett bei Vorhandensein von einem lipolytischen Ferment, so zerfällt auch die Stärke in Gegenwart von Diastase in einfachere Verbindungen. Dies geschieht auch bei Hydrolyse. «Die Stärke läßt sich unter dem Einfluß sogenannter Enzyme in Maltose überführen, welche durch Aufnahme von 1 Molekül Wasser in 2 Moleküle Glukose übergeht:



In derselben Weise verhält sich Invertase. «Die Hefe enthält ein Enzym, die Invertase, welche den Rohrzucker zunächst in Fruktose und Glukose spaltet.»

Wie aus den Formeln ersichtlich ist, sind es hierbei nur die Elemente des Wassers, die in Frage kommen.

Von diesen oben besprochenen Enzymen ist es mindestens bekannt, daß die Diastase die Fähigkeit besitzt, Guajaktinktur blau zu färben. Dies wird unter anderem auch in einer interessanten Arbeit von Leo Liebermann erwähnt.³⁾ Interessant ist es zu sehen, mit welcher außerordentlichen Schärfe nur ein Malzauszug mit Wasser die Guajaktinktur blaufärbt.

¹⁾ Hammarsten, Kortfatt. Lärob. i Fysiol. Kemi, S. 6.

²⁾ Lehrb. d. Organ. Chem. von Prof. Dr. A. F. Hollemann, S. 50 Leipzig 1902). Ebenda, S. 247.

³⁾ Leo Liebermann, Beiträge zur Kenntnis der Fermentwirkung (Bonn 1904). Separatdruck aus dem Arch. f. gez. Physiologie, Bd. CIV.

Im übrigen sagt Julius Wiesner:¹⁾ «Diastase und überhaupt alle Fermente (Enzyme) bläuen die Guajak tinktur.»

Es scheint mir, man kann nicht umhin, einen Zusammenhang anzunehmen zwischen diesen Erscheinungen und der oben erwähnten. Die Eigenschaften der Enzyme (wenigstens der hydrolytischen), Zucker zu spalten usw., würde demgemäß darin bestehen können, *daß sie die Bruchteilchen des Wassers besonders labil gebunden enthalten, so daß diese aufgenommen werden von Zucker usw.*

Da nun, wie bekannt, eine äußerst geringe Menge eines Enzyms die Umsetzung einer großen Quantität eines anderen Stoffes ermöglichen kann, muß man die Sache wohl so betrachten, daß das Enzym die Fähigkeit besitzt, nach Abgabe der Elemente des Wassers aufs neue Wasser aufzunehmen und die Elemente der Wassermoleküle wiederum beweglich zu machen zum Zwecke kontinuierlicher Aufnahme des Stoffes, der zerfallen soll.

Daß das Vorhandensein einer Säure, z. B. der Kohlensäure, auf Grund des oben Gesagten zur Abgabe und stetiger Neuaufnahme dieser mit beweglichen Elementen versehenen Wassermoleküle beitragen könnte, ist nicht undenkbar.²⁾

Nun können verdünnte Säuren, mindestens durch Kochen, Rohrzucker invertieren. Diese sollten somit auch Wassermoleküle mit beweglichen Elementen enthalten.

Hier muß auch auf die durchgehende Übereinstimmung hingewiesen werden, die man vorgefunden hat zwischen Enzymen und kolloidalen Lösungen von Metallen, wie sie von Bredig dargestellt worden sind. Die Guajak tinktur wird durch kolloidales Platin³⁾ wie durch Diastase gebläut. Die kolloidale Platin-

¹⁾ Julius Wiesner, Die Rohstoffe des Pflanzenreiches. 2. Aufl. Bd. I, S. 301. Wiesner und M. Bamberger.

²⁾ Man vergleiche nun weiter unten die Bedeutung, die ich den Salzen beimessen konnte auf Grund fortgesetzter Versuche und der sich dabei ergebenden, mir, als ich dies niederschrieb, noch unbekanntem Resultate.

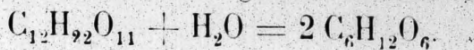
³⁾ Siehe Über die Guajakreaktion des kolloidalen Platins von Leo Liebermann. Separatabdr. aus dem Arch. für die gesammte Physiol., Bd. CIV, S. 233 (Bonn 1904).

lösung würde somit ebenfalls Wassermoleküle mit leicht beweglichen Elementen enthalten und mithin wäre hier eine Erklärung gewonnen für die sogenannte katalytische Wirkung dieser Lösung.

III.

Nach Abschluß obiger Arbeit habe ich einige Versuche ausgeführt, die zu erwähnen ich nicht unterlassen möchte, da sie mir zum größten Teile die oben vorgetragenen Ansichten zu bekräftigen scheinen.

Mein Gedankengang war etwa: Verdünnte Schwefelsäure sowohl wie verdünnte Säuren überhaupt haben die Fähigkeit, beim Kochen Rohrzucker zu invertieren, so daß Traubenzucker und Fruchtzucker gebildet wird gemäß nachstehender Formel:



In derselben Weise geht die Verseifung von Estern vor sich unter dem Einfluß von Säuren nach der Gleichung:



Über den letzterwähnten Verlauf hat man bekanntlich die Ansicht, wie sie etwa in folgendem Zitat, das aus Hollemans Lehrbuch der organ. Chemie (S. 107) geholt ist, zum Ausdruck gelangt: «Die zugesetzte Säure übt also nur eine katalytische Wirkung aus. Hieraus folgt, daß die Gegenwart der Mineralsäure die Verseifung nur beschleunigt und das gleiche Resultat mit reinem Wasser zu erzielen sein muß, wenn auch in außerordentlich viel längerer Zeit. Die Geschwindigkeit, mit der Ester durch Säuren verseift werden, ist in sehr hohem Maß von der Natur der zugefügten Säure abhängig. Starke Säuren verseifen schnell, schwache nur langsam. Es hat sich gezeigt, daß die Geschwindigkeit völlig durch den Grad der Ionisation bedingt wird. Hieraus darf man schließen, daß nur das Wasserstoffion verseifend wirkt, da dieses allen Säuren gemeinschaftlich ist.»¹⁾

Auf Grund der obigen Darlegungen ziehe ich den Schlußsatz, daß die Säuren (z. B. Schwefelsäure) ebenfalls Wassermoleküle mit beweglichen Sauer- und Wasserstoffatomen ent-

¹⁾ Im Original nicht gesperrt gedruckt.

halten müssen. Also muß verdünnte Schwefelsäure auch Guajak-tinktur bläuen. Dies ist aber nicht der Fall.

Die Versuche in dieser Hinsicht wurden mit nur Schwefel-säure und Oxalsäure ausgeführt, und es kamen sowohl 5%ige Lösungen wie aufs äußerste verdünnte vor, ohne daß jedoch eine Blaufärbung der Guajaktinktur zustande kam.

Das Ausbleiben der Bläuung braucht man andererseits keineswegs anzusehen als Beweis dafür, daß die erwähnten Säuren keine beweglichen Wassermoleküle enthalten. Man kann sich diese nämlich als so fest gebunden denken, daß eine Abgabe verhindert wird. Die Säuren sind ja überhaupt an und für sich selbst als wasserraubende Stoffe zu betrachten. Eine Verstärkung der Reaktion durch Erhitzung kann hier nicht stattfinden, da der blaue Farbstoff durch Kochen mit Säuren zerstört werden würde.

Indessen tritt die Verseifung auch ein mit Basen. Hierüber schreibt Holleman:¹⁾ «Die Verseifung durch Basen erfolgt nach der Gleichung:



Dieselbe ist also ebenfalls eine bimolekulare Reaktion, für welche die obige Gleichung gilt.

Die Verseifungsgeschwindigkeit für Basen ist sehr viel größer als die für Säuren. Auch bei den Basen ist die Verseifungsgeschwindigkeit von der elektrolytischen Dissoziation sehr stark abhängig. Ammoniumhydroxyd z. B., welches viel weniger dissoziiert ist als Kali oder Natron, verseift auch sehr viel langsamer als die letzteren. Bei den Basen ist es folglich das allen gemeinsame Hydroxylion, welches verseifend wirkt.²⁾ Hier sind es also die Hydroxylionen, die verseifend wirken, oben war es, wie ich mit kursiv schrieb, die Wasserstoffionen, die verseifend wirkten.

Wie zuvor erwähnt, erhielt man mit Alkalien und Ammoniak gelbbraune Lösungen in Gegenwart von Guajaktinktur. Erst mit Rücksicht auf die besagten Verhältnisse wurden sehr starke Verdünnungen vorgenommen. Hierbei wies es sich, daß

¹⁾ l. c.

²⁾ Im Original nicht gesperrt gedruckt.

sowohl mit Ammoniak wie mit Kali- und Natronhydroxyd blaue Lösungen mit Guajaktinktur zu erhalten sind, und zwar trat die blaue Farbe sogleich hervor. Auf Grund dieser Tatsache stelle ich mir vor, daß sowohl Ammoniak wie Kali- und Natronlauge bewegliche Wassermoleküle enthalten, die im Gegensatze zu denen der Säuren leichter abgeben werden können an die Guajaktinktur.

Diese beweglichen Wassermoleküle scheinen mir die Ursache zu sein, daß eine Verseifung der Ester stattfindet bei Vorhandensein von Säuren und Basen.

Indessen ist es ja bekannt, wie schon oben nach Holleman zitiert wurde, daß dasselbe Ergebnis bei der Verseifung eintritt, wenn nur reines Wasser zur Verwendung kommt ohne jeglichen Zusatz von Säure oder Base. Die Verseifung geht in diesem Falle bei weitem langsamer vor sich.

Dies scheint mir darauf hinzudeuten, daß auch das Wasser selbst derartige oben besprochene bewegliche Wassermoleküle enthalten muß. Infolgedessen muß ja die Guajaktinktur auch durch Wasser allein gebläut werden. Folgende Versuche zeigen, wie es sich hiermit verhält.

1500 ccm Aqua destillata wurden ungefähr eine halbe Stunde gekocht, damit Luft und Kohlensäure herausgetrieben werden. In zwei Becher, von denen jeder ca. 500 ccm fassen konnte, wurden 3 ccm Guajaktinktur eingemessen. Das eine Glas wurde mit dem kochend heißen Wasser gefüllt, während in das andere der Rest davon eingegossen wurde, erst nachdem dieser in Eiswasser bis auf etwa 15° C. abgekühlt worden war. Die Mischung mit warmem Wasser nahm unmittelbar eine veilchenblaue Farbe an, während die mit kaltem Wasser hergestellte eine milchige Trübung zeigte. Die beiden Mischungen verhielten sich nach 36 stündiger Observationszeit noch in ganz derselben Weise.

Möglicherweise könnte die Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine Erklärung des letztgenannten Versuches liefern.

Man sagt nämlich: das Wasser selbst ist ein äußerst schwacher Elektrolyt. Nichts destoweniger kann man seine Dissoziation sehr genau bestimmen. Wie man herausgefunden

hat, beträgt diese bei 25° C. $1,07 \times 10^{-7}$, d. h. 10 Millionen Liter Wasser enthalten etwa 1 g Wasserstoffionen. Mit diesem geringen Ionenprodukt, $[+H] [-OH] = 1,11 \cdot 10^{-14}$, nimmt das Wasser an chemischen Reaktionen teil. Bei gesteigerter Temperatur nimmt die Spaltung des Wassers in seine Ionen mit ca. 8% für jeden Grad zu.

Nach Ausführung obenerwähnter Versuche konnte ich es nicht unterlassen, weitere Experimente anzustellen mit neutralen Salzlösungen. Es schien mir nicht unwahrscheinlich, daß auch die Salze bewegliche Wassermoleküle mit sich führten. Diese müßten in diesem Falle von Harz der Guajaktinktur aufgenommen werden können.

Der erste Versuch wurde mit Silbernitrat unternommen. Eine Mischung von 3 ccm Guajaktinktur mit 500 ccm eben vorher gekochten und darauf abgekühlten destillierten Wassers wurde mit ca. 10 Tropfen Silbernitratlösung (1 + 19) versetzt. Nach Verlauf von etwa einer Stunde hatte die Mischung eine blaue Farbe angenommen. Nun verhält sich ja das Silbernitrat ganz eigentümlich zu organischen Verbindungen überhaupt, so daß ein bestimmter Schlußsatz in dieser Hinsicht nicht gezogen werden kann.

Ich machte darauf Versuche mit folgenden Salzen in folgender Weise. Etwa 12 g von jedem NaCl, $MgSO_4 + 7H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ und $ZnSO_4 + 7H_2O$ wurde aufgelöst jedes für sich in etwa 300 ccm ausgekochten und darauf abgekühlten destilliertem Wassers. Zu den verschiedenen Lösungen wurden 3 ccm Guajaktinktur gesetzt. Hierbei erwies es sich, daß eine Blaufärbung so allmählich einzutreten begann, die sich zuerst geltend machte bei der $MgSO_4$ -Lösung. Nach Verlauf von einigen Stunden hatten alle Lösungen eine veilchenblaue Farbe angenommen.

In der Tat hierüber erstaunt, vermutete ich, daß das Vorhandensein von einem wenig Eisen die Ursache dieser Reaktion sein könnte.

Ich löste deswegen aufs neue 12 g Chlornatrium, welches nebenbei bemerkt, von der reinsten im Handel ¹⁾ vorkommenden

¹⁾ Natrium chloratum chem. pur. pr. anal. (Mercks garantiert reine Reagenzien).

Sorte war, in 300 ccm gerade zuvor gekochten und darauf abgekühlten destillierten Wassers auf.

In derselben Weise verfuhr ich mit 12 g krystallisiertem Magnesiumsulfat. Zu beiden Lösungen wurden 5 ccm 10%ige H_2SO_4 sowie 5 ccm einer konzentrierten Rhodankaliumlösung hinzugesetzt. Auch nach Verlauf mehrerer Stunden konnte nicht der geringste Wechsel im Rot wahrgenommen werden. Der Versuch wurde von neuem wiederholt mit Chlornatrium, wie oben angegeben wurde, unter Zusatz von Guajaktinktur, nur mit dem Unterschiede, daß eine Blindprobe mit demselben Wasser auch mit Guajaktinktur versetzt wurde. Nach Verlauf einer Stunde hatte die Chlornatriumlösung eine veilchenblaue Farbe angenommen, aber die Blindprobe bestand immer noch aus einer milchigtrüben Mischung.

Ich ziehe hieraus den Schluß, daß Chlornatrium in wässriger Lösung bewegliche Wassermoleküle enthält, die von der Guajaktinktur aufgenommen worden sind, und somit die Ursache der veilchenblauen Färbung der Mischung gewesen ist.

Die jetzt angeführten Beispiele scheinen mir dafür zu sprechen, daß sowohl das Wasser selbst wie die Salze und Basen die Fähigkeit besitzen, Guajaktinktur zu bläuen, wenn auch in gewissen Fällen eine längere Frist erforderlich ist, ehe die Reaktion zutage tritt.

Verhält sich die Sache, wie ich annehme und wie es sich aus den erwähnten Reaktionen zu ergeben scheint, daß die Guajaktinktur vom Wassermoleküle mit beweglichen Atomen blaugefärbt wird, so muß selbstverständlich dieses Wasser, wie man sich dessen Vorkommen auch vorstellen mag (als Krystall- oder Hydratwasser), sich in den Molekülen des Salzes finden.

Daß dieses Wasser mit seinen beweglichen Molekülen und leichtabgebaren Elementen zu dem für alle Salze charakteristischen elektrischen Leitungsvermögen und zu den Wanderungen der Ionen beiträgt, scheint aus diesem Grund höchst natürlich. Man würde, wie mir scheint, eine bessere Erklärung des Auftretens von Sauerstoff und Wasserstoff an der Anode bzw. Kathode durch deren Teilnahme an der Leitung. Mich will bedünken, daß man sonst kaum genau erklären könnte

z. B. das Auftreten von Sauerstoff an der Anode bei der Elektrolyse von Chlorwasserstoff oder Chloriden.

Ostwald sagt darüber folgendes: «Primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse. Wenn man sehr verdünnte Salzsäure der Elektrolyse unterwirft, so erhält man an der Kathode und zwar nach wie vor Wasserstoff, an der Anode aber erscheint kein Chlor, sondern es tritt an seiner Stelle eine äquivalente Menge Sauerstoff auf.

Dies rührt daher, daß das Wasser durch Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird, gemäß der Reaktion $2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 4\text{HCl} + \text{O}_2$ (S. 175). Zwar erfolgt dieser Vorgang mit meßbarer Geschwindigkeit nur im Lichte: wir dürfen aber hier wie in ähnlichen Fällen annehmen, daß auch ohne das Licht der Vorgang erfolgt, nur sehr langsam: in der Tat läßt er sich durch Platin und ähnliche Katalysatoren auch im Dunkeln bis zur Meßbarkeit beschleunigen. Man faßt daher gewöhnlich das Auftreten des Sauerstoffs bei der Elektrolyse der verdünnten Salzsäure so auf, daß man annimmt, es werde zuerst Chlor entwickelt, welches dann auf das Wasser einwirkt und sich mit diesem zu Sauerstoff und Salzsäure umsetzt, und nennt demgemäß den Sauerstoff ein sekundäres Produkt der Elektrolyse.

Gegen diese Annahme lassen sich Bedenken geltend machen, die darauf hinauskommen, daß man durch den Strom Salzsäure zersetzen läßt, die sich unter gleichen Bedingungen unter Mitwirkung des vorhandenen Wassers wieder bilden soll. Man kann eine solche Annahme durch geeignete Betrachtungen vermeiden, doch sollen diese hier nicht angestellt werden, sondern es wird formell an der eben gegebenen Auffassung festgehalten werden, die zunächst keinen Nachteil bringt und die Betrachtung vereinfacht.»¹⁾

Was nun die Elektrolyse von KOH betrifft, so gestatte ich mir auch aus Ostwalds Lehrbuch folgendes anzuführen: «Ebenso kann man Kaliumhydroxydlösung elektrolytisch gewinnen, wenn man eine Anode aus irgend einem anderen Metall, z. B. Eisen, anwendet. Dann scheidet sich überhaupt kein

¹⁾ Ostwald, Grundl. d. Anorg. Chem. (Leipzig 1900), S. 202 u. 203.

Kalium aus, sondern nur Wasserstoff, indem gleichzeitig Kaliumhydroxyd entsteht. Es ist schon bemerkt worden (S. 203), daß man diesen Vorgang so auffassen kann, als entstände zuerst Kalium, welches dann sekundär mit Wasser reagiert und Kaliumhydroxyd und Wasserstoff gibt. Eine andere, wahrscheinlich richtigere Auffassung besteht darin, daß man den Wasserstoff als primär ansieht, indem man annimmt, daß das Wasser in kleinen Mengen anwesendes Wasserstoffion entladen wird und Wasserstoff bildet. Die entsprechende Menge Hydroxylion bleibt in der Lösung und bildet mit dem Kaliumion Kaliumhydroxyd. In dem Maße, als Wasserstoffion hierbei verbraucht wird, bildet sich aus dem Wasser neues. Beide Auffassungen führen praktisch zu dem gleichen Ergebnis und die Betrachtungen, welche die eine oder andere als die bessere erscheinen lassen, sollen hier nicht angestellt werden, da nichts an dieser Stelle Wesentliches von ihnen abhängt.¹⁾

Auf Grund erwähnter Umstände dürfte es wohl nicht allzukühn erscheinen, anzunehmen, daß der Vorgang bei Elektrolyse der Salzsäure folgender ist. Chlorwasserstoff nimmt Wasser auf, so daß dessen Moleküle sich in beweglichem Zustande befinden.²⁾ Bei Einwirkung des elektrischen Stromes geht ein Zerfall vor sich, so daß $\text{Cl} + \text{O}$ nach der Anode wandern, während des Wassers $\text{H}_2 + \text{Chlorwasserstoffes H}$ nach der Kathode hinüberwandern. Die Ionen in einer Chlor-natriumlösung würden somit sein $\text{Na} + \text{H}_2$, diese wandern nach der Kathode hinüber, und $\text{Cl} + \text{O}$, diese wandern nach der Anode.

Ich stelle mir vor, daß die Elektrolyse von KOH nach folgenden Umständen vor sich geht bei Mitwirkung der beweglichen Wassermoleküle: $\text{K} + \text{H} + \text{H}_2$ wandern nach der Kathode

¹⁾ Ostwald, l. c., S. 454 und 455.

²⁾ Man kann sich die Sache ja auch so vorstellen, daß das Wasser selbst durch die Säure dissoziiert wird in die Ionen $[\text{H} \cdot \text{H} + \text{O}']$ (die Bruchstücke des Wassers) in ähnlicher Weise, wie das Wasser die Salzsäure in Ionen $\text{H} \cdot + \text{Cl}'$ dissoziiert. Es sind dann diese Ionen $[\text{H} \cdot \text{H} + \text{O}']$, die die Tinktur blaufärben, z. B. in einer NaCl-Lösung. Diese Ionen bilden also die beweglichen Wassermoleküle mit ihren leicht abgebbaren Atomen.

hinüber, während $O + O$ sich nach der Anode ziehen. In derselben Weise z. B. mit Schwefelsäure in wässriger Lösung: $SO_4 + O$ wandern nach der Anode, aber $H_2 + H_2$ gehen zur Kathode über.

Daß diese in Säuren, Basen und vor allem in Salzen vorkommenden leichtbeweglichen Wassermoleküle mit leicht abgebbaren Sauerstoff- und Wasserstoffatomen, die ich nachgewiesen zu haben glaube mit der Guajakreaktion, eine sehr wichtige Rolle spielen innerhalb der Organismen, habe ich angedeutet bei Besprechung der Enzyme, die ja eine ähnliche Reaktion ergaben, obwohl eines intensiveres Grades.

Wenigstens in einem Falle scheint es mir nicht unmöglich zu sein, eine Erklärung zu bieten, die einen höheren Grad von Wahrscheinlichkeit für sich hat als die jetzt geläufige und in den Lehrbüchern vertretene. Ich habe hier Loeb's interessante Untersuchungen im Auge. Über diese wird in Kürze von Hammarsten¹⁾ wie folgt berichtet: «Lehrreiche Beispiele der Ionenwirkung²⁾ hat Loeb geliefert. So hat er, um nur ein Exempel anzuführen, gezeigt, daß die befruchteten Eier eines Fisches (*Fundulus*) sich in einer Kochsalzlösung von demselben osmotischen Druck wie das Meerwasser nicht entwickeln. Durch Zusatz von ganz wenig $CaSO_4$ wird diese hemmende Wirkung der Salzlösung aufgehoben und die Entwicklung geht vor sich. Wie das Sulfat wirken auch andere Kalksalze, aber nicht Na_2SO_4 oder andere neutrale Alkalisalze. Das wirksame Mittel bilden also die Calciumionen. In derselben Weise wie Calcium wirken auch geringe Mengen von anderen zweiwertigen und auch dreiwertigen Kationen, während dessen die Salze von einwertigen Kationen sich unwirksam erweisen. Es ist also die Valenz der Ionen, die bestimmend ist für ihr Vermögen oder Unvermögen, die oben erwähnte entwicklungshemmende Wirkung des Kochsalzes zu neutralisieren».

Es scheint mir hier nicht unwahrscheinlich, daß die Salze mit ihren Wassermolekülen mit beweglichen Elementen hier eine Rolle spielen. Wie aus dem obenerwähnten Zitat hervor-

¹⁾ Hammarsten, Kortfatt. Lärob. i Fysiol. Kemi.

²⁾ Im Original nicht gesperrt gedruckt.

geht, ist es deutlich, daß die Eier weder Calcium noch irgend ein anderes Metall als solches an und für sich zu ihrer Entwicklung brauchen. Die Grundstoffe, die sie dagegen vor allem nötig haben, damit ihre Entwicklung fortschreiten soll, wird, wie klar ersichtlich ist, Sauerstoff und Wasserstoff und diese dürften nur dem umgebenden Wasser entnommen werden können.

Nun ist es denkbar, daß Chlornatrium seine beweglichen Moleküle fester gebunden hält als z. B. Chlorcalcium (dies krystallisiert ja mit $6 \text{H}_2\text{O}$) oder vielleicht richtiger, daß das Protoplasma der befruchteten Eier sich den Sauer- und Wasserstoff erst zunutze machen kann, falls beide Salze gemeinsam in Wasser vorkommen.

Was die dreiwertigen Kationen betrifft, so ist ja bereits erwähnt worden, wie z. B. die Salze des Eisens mit dreiwertigem Fe die Guajaktinktur bläuen. Andre dreiwertige Kationen dürften sich in derselben Weise verhalten. Selbst habe ich unter mehrjähriger Beschäftigung mit Salzlösungen beobachten können, daß besonders MgCl_2 - und CaCl_2 -Lösungen große Neigung zeigen zu schimmeln im Vergleiche zu NaCl - und Na_2SO_4 -Lösungen, obschon die Salzlösungen unter gleichen Verhältnissen aufbewahrt wurden und dieselbe Konzentration aufwiesen.

Diese Erklärung scheint mir natürlicher als die der allzu mystischen Ionwirkungen.

Die Bedeutung der beweglichen Wassermoleküle der Salze würde hiernach leicht einzusehen sein. Gleichfalls würde aber hierdurch der ungeheure Wert des überall auf unserer Erde vorhandenen Wassers für Entwicklung des pflanzlichen und tierischen Lebens in neuem Lichte erscheinen.

Daß ich mit einer einzigen Reaktion als Basis die weittragendsten Schlüsse zu ziehen versuche, wird mir wahrscheinlich den Vorwurf allzugroßer Vermessenheit eintragen. Sollte es jedoch von mehreren Forschern konstatiert werden, daß wir im Guajakharz ein Reagens besitzen, mit dessen Hilfe man sozusagen Wasser in Wasser nachweisen kann, so glaube ich, daß diese Reaktion wirksam zur Lösung der von mir aufgeworfenen Fragen beitragen könnte. Die Guajakreaktion würde

dann eine Bedeutung erlangen in der chemischen Wissenschaft wie die Reaktion eines anderen der Pflanzenwelt entstammenden Stoffes, nämlich des Lackmus.

Immerhin dürften meine Beobachtungen ja den Fachgenossen, die dasselbe Gebiet bearbeiten, Anregung bieten nach irgend einer Richtung hin, und in diesem Umstande sehe ich vor allem auch das Recht und die Pflicht, sie schon jetzt einem weiteren Kreise mitzuteilen, so bescheiden sie sich auch auf den ersten Blick noch ausnehmen.
