XLII.

Letzte Arbeiten von C. F. Schönbein.

(Aus hinterl. Manusc. nach dem Tode veröffentlicht in den Verhandl.
der Naturforsch. Gesellsch. zu Basel.)

I. Ueber das Wasserstoffsuperoxyd als Mittel, die fermentartige Beschaffenheit organischer Materien zu erkennen.

Es ist eine jetzt wohlbekannte Thatsache, dass allen noch wirksamen Fermenten und insbesondere dem Vorbilde dieser merkwürdigen Gruppe organischer Materien, der gewöhnlichen Hefe, das Vermögen zukommt, nach Art des Platins das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen, woraus folgt, dass HO_2 -haltiges und mit irgend einem Ferment in Berührung gesetztes Wasser seine Fähigkeit verlieren muss, die Reactionen dieses Superoxyds hervorzubringen.

Nach meinen neuesten Untersuchungen ist die frisch bereitete Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässerigen Auszuge des Gerstenmalzes das Empfindlichste aller bis jetzt bekannten Reagentien auf HO_2 , mit dessen Hülfe verschwindend kleine Mengen des Superoxyds noch deutlichst sich nachweisen lassen. Tröpfelt man zu etwa 10 Grm. des auf HO_2 zu prüfenden Wassers so viel Guajaktinctur, bis die Flüssigkeit deutlich milchig geworden, und fügt man dann 8 bis 10 Tropfen eines in der Kälte bereiteten und etwas concentrirten wässerigen Malzauszugs bei, so wird das Gemisch noch augenfälligst gebläut, wenn darin auch nur ein Zweimilliontel HO_2 enthalten ist.

Für diejenigen, welche die weiter unten beschriebenen Versuche wiederholen wollen, sei im Vorbeigehen bemerkt, dass das hierzu dienliche Wasserstoffsuperoxyd leicht so sich darstellen lässt, dass man in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche etwa 10 Grm. destillirten Wassers mit der gleichen Menge amalgamirter Zinkspähne eine Minute lang lebhaft zusammen schüttelt und dann filtrirt. Die durchgelaufene Flüssigkeit, obwohl noch arm an HO_2 , vermag dennoch unter der

Mitwirkung des Malzauszugs einen gleichen Raumtheil Guajak-tinctur von 1 p.C. Harzgehalt oder mit Hülfe einiger Tropfen Eisenvitriollösung auch den Jodkaliumkleister noch tief zu bläuen. Da unter sonst gleichen Umständen HO_2 um so langsamer sich zersetzt, je stärker es mit Wasser verdünnt ist, so kann es nicht auffallen, dass das vorhin erwähnte HO_2 -haltige Wasser nach wochenlangem Stehen die Harzlösung und den Jodkaliumkleister immer noch stark bläut, woraus sich abnehmen lässt, dass die während eines ganzen Tages in solchem Wasser freiwillig sich zersetzende Menge von Wasserstoffsuperoxyd so klein ist, dass sie bei den unten beschriebenen Versuchen ausser Betracht fällt.

Fügt man zu dem besagten HO_2 -haltigen Wasser nur so viel wirksame Hefe oder Emulsin (Mandelmilch), dass dadurch die Flüssigkeit etwas trübe wird, so hat letztere schon nach wenigen Minuten die Fähigkeit verloren, die erwähnten HO_2 -Reactionen hervorzubringen, was bei der geringen Menge des im Wasser vorhandenen Superoxyds (etwa $\frac{1}{50000}$) nicht in Verwunderung setzen kann. Da nun nach meinen Beobachtungen die Fähigkeit der Fermente, Gährungen zu erregen, Hand in Hand geht mit ihrem Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren und bekanntlich die Fermente ihre gährungserregende Wirksamkeit bei der Siedhitze des Wassers verlieren, so folgt hieraus, dass die Hefe, einige Zeit mit Wasser aufgeköcht, oder die bis zum Sieden erhitzte Mandelmilch auf das in dem besagten Wasser enthaltene HO_2 nicht mehr katalysirend einwirken kann. Liess ich so behandelte Hefe oder Mandelmilch mit dem HO_2 -haltigen Wasser Tage lang zusammen stehen, so vermochte letzteres immer noch die Guajak-tinctur wie auch den Jodkaliumkleister augenfälligst zu bläuen.

Nach meinen Beobachtungen sind durch die ganze Pflanzen- und Thierwelt Materien verbreitet, gleich den Fermenten mit dem Vermögen begabt, das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren, bei welchem Anlass ich nicht unerwähnt lassen will, dass diese Materien in Wasser löslich (wie das Emulsin) oder organisirt sein können (wie die Hefe und manche thierischen Gewebe).

Hinsichtlich des Vorkommens solcher katalysirender Substanzen in der Pflanzenwelt haben meine Versuche gezeigt, dass sie keinem Pflanzensamen fehlen und darin in einem löslichen Zustande sich befinden, woher es kommt, dass die mit HO_2 übergossenen Samen in dieser Flüssigkeit eine ziemlich lebhaftere Entbindung von Sauerstoffgas verursachen. Beim Zusammenstossen der Samen (zu welchen Versuchen die Cerealien und namentlich gekeimte Gerste sich besonders gut eignen) erhält man Auszüge, welche, zu dem HO_2 -haltigen Wasser gefügt, das darin enthaltene Superoxyd rasch zerstören, dies aber nicht mehr thun, nachdem man sie nur kurze Zeit hatte aufsieden lassen, woraus erhellt, dass auch in dieser Hinsicht die katalysirenden Pflanzenstoffe den Fermenten vollkommen gleichen. Wie dies schon anderwärts von mir angegeben worden, enthalten auch noch andere Pflanzengebilde derartige Materien, unter welchen namentlich die Pilze, Schwämme, Algen u. s. w. ganz besonders sich auszeichnen.

Was das Vorkommen katalysirender Substanzen im Thierreiche betrifft, so haben meine früheren Versuche dargethan, dass den Blutkörperchen diese Wirksamkeit in einem hohen Grade zukommt, weshalb sie auch rasch das wiederholt erwähnte HO_2 -haltige Wasser der Fähigkeit berauben, die Guajakinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Bis jetzt habe ich noch kein Thier irgend einer Classe untersucht, dem Substanzen gefehlt hätten, welche zersetzend auf HO_2 einwirken, und es hat sich ergeben, dass an solchen Materien die niederen Thierclassen reich sind, wie z. B. die Insecten in ihren verschiedenen Bildungsstufen. Zerstampft man z. B. eine grössere Raupe oder einen Käfer mit 10 bis 15 Grm. Wasser, so katalysirt die abfiltrirte Flüssigkeit das damit vermischte, etwas concentrirte Wasserstoffsuperoxyd in augenfälligster Weise, und ich habe mit einer zerquetschten Raupe 500 Grm. unseres HO_2 -haltigen Wassers in wenigen Minuten des Superoxyds beraubt. Eine Seidenraupe, eben im Begriffe sich einzuspinnen, erwies sich besonders wirksam, und eine gewöhnliche Gartenschnecke mit ihrem 8—10fachen Gewicht Wasser zusammengestampft, lieferte ein klares Fil-

trat, welches aus etwas concentrirtem HO_2 lebhaft Sauerstoffgas entband, wobei kaum nöthig sein dürfte, ausdrücklich zu bemerken, dass alle diese wässerigen Auszüge durch kurzes Aufkochen ihre katalysirende Wirksamkeit verlieren unter Ausscheidung eines eiweissartigen Gerinnsels.

Alle die angeführten Thatsachen machen es so gut als gewiss, dass, wie keiner Pflanze, so auch keinem Thiere fermentartige, d. h. solche Materien mangeln, welche nach Art des Platins oder der Blutkörperchen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, und dass somit hiervon auch die mikroskopischen Gebilde pflanzlicher und thierischer Art keine Ausnahme von der Regel zeigen werden.

Was die chemische Natur aller dieser fermentartigen Substanzen betrifft, so darf man sie als albuminos bezeichnen; einmal, weil deren wässerige Lösungen in der Siedhitze sich trüben, und das dabei entstehende Gerinnsel in Essigsäure sich löst und durch Salpetersäure gelb gefärbt wird. Und dass auch die unlöslichen katalysirenden Substanzen, wie z. B. der Blutfaserstoff, manche thierischen Gewebe, die Hefe u. s. w. zu den Albuminaten gehören, ist eine bekannte Sache.

Ich habe schon in früheren Mittheilungen auf die chemisch-physiologische Bedeutung der über die ganze Pflanzen- und Thierwelt sich erstreckenden Verbreitung katalysirender oder fermentartiger Materien aufmerksam gemacht und die Ansicht ausgesprochen, dass dieselben durch diese Wirksamkeit an den in den lebenden Organismen unaufhörlich stattfindenden Stoffswandlungen einen wesentlichen Theil haben und zwar so, dass die einen dieser Materien eine Rolle spielen, vergleichbar derjenigen, welche in den Gährungserscheinungen den Fermenten beigemessen wird, und andere, wie z. B. die Blutkörperchen, den atmosphärischen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anregen und dadurch Oxydationswirkungen im Organismus einleiten. Es soll hier nicht verschwiegen bleiben, dass, je weiter ich meine Untersuchungen über das bezeichnete Erscheinungsgebiet ausdehne, ich um so mehr in der geäußerten Ansicht bestärkt werde, weshalb ich auch dafür halte, dass es im Interesse der gesamten Physiologie

liege, den in dieser Mittheilung hervorgehobenen allgemeinen Thatsachen einige Aufmerksamkeit zu schenken.

Da nach den obigen Angaben es höchst wahrscheinlich ist, dass auch die mikroskopischen Organismen das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, d. h. fermentartige Materien enthalten, und wir jetzt im Stande sind, mit Hülfe der erwähnten Reagentien noch verschwindend kleine Mengen der genannten Sauerstoffverbindung nachzuweisen, so dürfte namentlich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen Malzauszuge künftighin vielleicht dazu benutzt werden können, auf chemischem Wege die Anwesenheit solcher Organismen an ihrer katalytischen Wirksamkeit im Wasser zu erkennen, ein Untersuchungsmittel, welches aus nahe liegenden Gründen sehr erwünscht sein müsste.

Bei der chemischen Prüfung des Trinkwassers sucht man immer auch mit besonderer Sorgfalt dessen Gehalt an organischer Materie zu bestimmen, und findet sich hiervon in demselben eine merkliche Menge vor, so ist man geneigt, solchem Wasser nachtheilige Wirkungen auf den Organismus zuzuschreiben. Da es viele sehr verschiedenartige organische Substanzen giebt, welche, selbst wenn reichlichst im Wasser enthalten, demselben doch keine gesundheitschädliche Wirksamkeit ertheilen würden, so lässt sich auch aus dem blossen Vorkommen organischer Materien in einem Trinkwasser auf dessen Schädlichkeit noch kein sicherer Schluss ziehen. Ehe dies geschehen kann, muss vor allem die Natur der organischen Substanz gekannt sein, und zwar muss man zunächst wissen, ob dieselbe fermentartig wirke, d. h. das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen vermöge.

Neuere Forschungen haben der Vermuthung Raum gegeben, dass gewisse mikroskopische Organismen Krankheitsursachen werden können, und da jene höchst wahrscheinlich ebenfalls katalysirend oder hefenartig wirken, so wäre es wohl möglich, dass durch dieses oder jenes Trinkwasser derartige organische Gebilde in den Körper eingeführt und dadurch in demselben ungewöhnliche chemisch-physiologische Vorgänge, d. h. Krankheiten verursacht würden. Es ist dies aber eine blosser Möglichkeit und keine Gewissheit; denn es

könnte ein Wasser katalysirende Materien enthalten, ohne deshalb schädlich zu wirken, wie dies aus dem Umstande erhellt, dass wir häufig Pflanzengebilde im ungekochten Zustande, wie z. B. Obst, oder alten Käse geniessen, ohne dass wir dadurch krank werden, obwohl dieselben nach meinen Versuchen Materien enthalten, welche das Wasserstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft zu katalysiren vermögen, sich also fermentartig verhalten.

Wie bestimmte Gährungserscheinungen nur durch spezifische Fermente verursacht werden können, so dürften auch eigenthümliche Krankheiten nur durch bestimmte Organismen, d. h. darin enthaltene spezifische hefenartige Materien eingeleitet werden. Bei der Frage über die Schädlichkeit dieses oder jenes Trinkwassers lässt sich einstweilen nur so viel sagen, dass dasjenige, welches völlig frei von einer organischen katalysirenden Substanz ist, in gesundheitlicher Hinsicht mit grösserer Sicherheit genossen werden kann, als ein Wasser, das eine solche Materie enthält, und dass irgend ein Wasser, welches aufgekocht worden, keine Gährungserscheinungen im Organismus zu verursachen vermag, weil erfahrungsgemäss bei der Siedhitze des Wassers die hefenartige Wirksamkeit aller organischen Materien aufgehoben wird.

Ich beabsichtige späterhin mit Hülfe der oben erwähnten Reagentien die Einwirkung verschiedener Wässer auf das Wasserstoffsuperoxyd näher kennen zu lernen, will aber jetzt schon die Ergebnisse mittheilen, zu welchen mich einige über diesen Gegenstand vorläufig von mir angestellte Versuche geführt haben. Aus einer Cisterne genommenes klares Wasser, in welchem jedoch ziemlich viele Vibrionen sich erkennen liessen, wurde mit so viel HO_2 versetzt, dass es, durch Guajak-tinctur milchig gemacht, beim Zufügen von Malzauszug noch deutlichst sich bläute. Nach zwölfstündigem Stehen brachte das gleiche Wasser diese Reaction nicht mehr hervor, war also das darin vorhandene HO_2 verschwunden, während destillirtes Wasser, gleichzeitig mit derselben Menge von HO_2 vermischt, die Guajak-tinctur noch immer zu bläuen vermochte. Liess ich das Cisternenwasser nur kurze Zeit aufkochen, so verhielt es sich zum Wasserstoffsuperoxyd wie das destillirte

Wasser. Möglicher Weise könnte in dem angeführten Versuche das Superoxyd dadurch zerstört worden sein, dass dessen sonst so leicht bewegliche Sauerstoffhälfte auf das im Cisternenwasser vorhandene organische Material oxydirend eingewirkt hätte; es haben jedoch meine früheren Versuche schon gezeigt, dass HO_2 gegen viele leicht oxydirbare Materien unorganischer und organischer Art, wie z. B. gegen den Phosphor, die phosphorige Säure, den Aether, Weingeist, die Pyrogallussäure, die Kohlenhydrate, das frische Eiweiss u. s. w. chemisch unthätig sich verhalte, welcher Umstand allein schon es wenig wahrscheinlich macht, dass das Wasserstoffsuperoxyd auf die organischen Materien des Cisternenwassers oxydirend eingewirkt habe. Zu dem kommen aber noch die Ergebnisse der oben erwähnten Versuche, welche zeigen, dass die mit katalytischer Wirksamkeit begabten pflanzlichen und thierischen Materien nach kurzer Erhitzung mit Wasser nicht mehr zersetzend auf HO_2 einwirken, obgleich sie deshalb nicht aufgehört haben, oxydirbar zu sein. Und eben so versteht es sich von selbst, dass durch das blosse Aufkochen des Cisternenwassers aus demselben das darin enthaltene organische Material nicht entfernt wird, welche Thatsachen zusammengenommen wohl nicht daran zweifeln lassen, dass in unserem Versuche das Wasserstoffsuperoxyd durch Katalyse verschwunden sei und somit das Cisternenwasser eine fermentartige Materie enthalten habe.

II. Ueber den thätigen Zustand der Hälfte des in dem Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs und ein darauf beruhendes höchst empfindliches Reagens auf die Blausäure und die löslichen Cyanmetalle.

Bekanntlich ist es eine charakteristische Eigenschaft des ozonisirten Sauerstoffs, als solcher mit dem Guajak eine tiefblaue Verbindung einzugehen, was in der Regel selbst dann geschieht, wenn derselbe im gebundenen Zustande sich befindet, wie er z. B. zu Fünfsiebentel in der Uebermangansäure oder zur Hälfte im Bleisuperoxyd u. s. w. vorhanden ist. Was nun das Kupferoxyd betrifft, so vermag es für sich allein die

Guajakinctur nicht zu bläuen, d. h. thätigen Sauerstoff an das Harz abzutreten, wohl aber das an schwächere Säure, z. B. Essig- und Ameisensäure, gebundene Oxyd in ähnlicher Weise, wie dies die löslichen Eisenoxydsalze thun. Eben so bekannt ist, dass unter geeigneten Umständen das Kupferoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs an oxydirbare Materien, z. B. an Traubenzucker leicht abgibt und zu Oxydul reducirt wird, woraus erhellt, dass diese Sauerstoffhälfte beweglicher oder thätiger als diejenige ist, welche mit dem Kupfer das Oxydul bildet. Diese Thatsachen liessen mich daher schon längst das Kupferoxyd zu den Sauerstoffverbindungen zählen, welche ich als Ozonide bezeichne.

Meines Wissens hat Pagenstecher zuerst darauf aufmerksam gemacht, dass die blausäurehaltige Guajakinctur durch die Kupfersalzlösungen gebläut wird, ohne jedoch den Grund dieser Färbung anzugeben, was zu seiner Zeit auch nicht möglich gewesen wäre, weil man damals die eigenthümlichen Beziehungen des Guajaks zum Sauerstoff noch nicht genau kannte. Nach meinem Dafürhalten beruht die fragliche Bläunung ebenfalls auf dem beweglichen thätigen Zustande der Hälfte des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs, der unter geeigneten Umständen auch auf das Guajak sich überführen lässt, wie dies weiter unten gezeigt werden soll. Man nimmt drei Verbindungen des Kupfers mit Cyan an: Kupfercyanür, Cu_2Cy , Cyanid, CuCy , und Cyanür-Cyanid, Cu_2Cy , CuCy , von welchen beiden letzteren meine Versuche gezeigt haben, dass sie die Guajakinctur sofort auf das tiefste bläuen, wie dieselben auch mit Wasser behandelt farblose Lösungen liefern, welche die gleiche Reaction in augenfälligster Weise hervorbringen und durch schweflige Säure milchig werden, in Folge der Ausscheidung von Kupfercyanür, woraus erhellt, dass diese Verbindungen, obwohl spärlich, doch noch in merklicher Menge in Wasser löslich sind.

Solche bläunende Flüssigkeiten erhält man auch beim Behandeln des wasserfreien und hydratirten Kupferoxyds, wie auch der löslichen und unlöslichen Kupfersalze mit wässriger Blausäure. Dass die Blausäure mit Kupferoxydhydrat und dem kohlen sauren Oxyd Cyanür-Cyanid erzeugt, hat

schon Wöhler gezeigt, welche Verbindung auch bei der Einwirkung der gleichen Säure auf die übrigen Kupfersalze gebildet wird, wesshalb wohl angenommen werden darf, dass die Bläuung der Guajaktinctur mittelst Cyanwasserstoffs und eines Kupfersalzes immer durch das Cyanid allein bewirkt werde, da das reine Kupfercyanür diese Wirkung nicht hervorzubringen vermag. Der so tiefen Färbung des Guajak-ozonids halber lässt sich daher das Guajak zur Nachweisung äusserst kleiner Mengen, sowohl des Cyanwasserstoffs als des Kupferoxyds benutzen, was schon von Pagenstecher angedeutet worden ist; und wie ausserordentlich gross die Empfindlichkeit des Harzes, in Verbindung mit einem Kupfersalze angewendet, gegen die Blausäure sei, wird man aus den nachstehenden Angaben abnehmen können.

Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajaktinctur*) von 3 p.C. Harzgehalt getränkt und nach dem Verdunsten des Weingeists mit Wasser benetzt, das ein Zweitausendstel Kupfervitriol enthält, bläute sich augenfälligst, bei Einführung in einen 46 Liter grossen Ballon, in welchen man vorher einen einzigen Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCY-Gehalt hatte fallen lassen.

Ein erbsengrosses Stückchen Cyankalium in eine luft-haltige 20 Liter fassende Flasche gebracht, entwickelt schon im Laufe weniger Minuten genug Blausäure, um mit der verdünnten Kupferlösung benetztes Guajakpapier unverweilt zu bläuen. Eben so lässt sich mit diesem Reagenspapier zeigen,

*) Da nach meinen neueren Versuchen selbst die von Luft vollkommen abgeschlossene Guajaktinctur im Licht die Eigenschaft verliert, durch den ozonisirten Sauerstoff gebläut zu werden, so muss dieselbe im frischen Zustande angewendet werden, wenn sie den höchsten Grad von Empfindlichkeit gegen die Blausäure besitzen soll. Eine Tinctur von 1 p.C. Harzgehalt wird nach 5 — 6stündiger Einwirkung des unmittelbaren Sonnenlichts weder von Kupferlösung mit Blausäure noch von irgend einem anderen oxydirenden Agens mehr gebläut. Da selbstverständlich auch das zerstreute Licht die gleiche Wirkung obwohl langsamer auf die Harzlösung hervorbringt, so muss dieselbe im Dunkeln aufbewahrt werden, wenn sie ihre volle Empfindlichkeit als Reagens auf die Blausäure beibehalten soll, wobei es gleichgültig ist, ob die Tinctur mit Luft in Berührung steht oder nicht.

dass beim Zusammenbringen des Amygdalins mit Emulsin die Umsetzung des erstern in Blausäure u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort beginne, zu welchem Behufe man einige Milligramme des Glucosides mit einigen Tropfen Mandelmilch auf ein Uhrschälchen bringt und auf dasselbe ein gleiches Gläschen legt, an dessen Innenseite ein Streifen des mit der verdünnten Kupferlösung befeuchteten Guajakpapiers haftet, unter welchen Umständen das letztere rasch gebläut wird; in noch einfacherer Weise lässt sich der gleiche Versuch so anstellen, dass man auf das Reagenspapier selbst Amygdalin und einen Tropfen Mandelmilch bringt.

Das gleiche Reagenspapier über unverletzte (in einem Gefäss eingeschlossene) bittere Mandeln, Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch-, Pflaumen- und Apfelkerne oder frische Kirschlorbeerblätter aufgehangen, bleibt ungefärbt zum Beweise, dass in diesen Pflanzengebilden noch keine Blausäure vorhanden ist; werden dieselben aber zerquetscht oder auch nur zerschnitten, so entbindet sich in dem Gefässe bald so viel Blausäuredampf, dass das Reagenspapier dadurch augenfälligst gebläut wird. Aus diesen Angaben erhellt, dass das mit der Kupferlösung benetzte Guajakpapier auch als mittelbares höchst empfindliches Reagens auf das Amygdalin benützt werden kann, mit dessen Hülfe dieses Glucosid leicht da sich entdecken lässt, wo es bisher seiner geringen Menge halber noch nicht aufgefunden werden konnte.

Nach diesen Angaben braucht kaum noch bemerkt zu werden, dass mittelst der Guajaktinctur und der verdünnten Kupfervitriollösung auch noch winzigste Mengen gelöster Blausäure sich erkennen lassen. Wasser z. B., welches $\frac{1}{100000}$ HCy enthält, mit dem gleichen Volumen einer Guajaktinctur von 1 p.C. Harzgehalt vermischt, wird durch die Kupfervitriollösung tief gebläut, ja augenfälligst noch Wasser, das nur ein Halbmilliontel Blausäure enthält. Wird Wasser von einem Zweimilliontel Säuregehalt durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, so bläut sich dasselbe beim Zufügen einiger Tropfen der verdünnten Kupferlösung noch deutlich, und kaum ist nöthig noch beizufügen, dass die oben erwähnten

amygdalinhaltigen und zerquetschten Pflanzengebilde, mit einigem Wasser übergossen, sofort eine, die kupfersalzhaltige Guajakinctur tiefbläuernde Flüssigkeit liefern.

Es fragt sich nun, wie das Kupfercyanid die Guajakinctur bläue. Werden das Kupfercyanür-Cyanid und das Cyanid als Hydrate betrachtet, so muss man zur Erklärung der Bläuung der Harzlösung annehmen, dass ein Theil des Cyans dieser Verbindungen mit dem Wasserstoff des vorhandenen Wassers zu Blausäure sich verbinde, und der dadurch frei gewordene Sauerstoff zum Harze trete, um das blaue Guajakozonid zu bilden, gemäss der Gleichung $2\text{CuCy} + 2\text{HO} + \text{Guajak} = \text{Cu}_2\text{Cy} + \text{HCy} + \text{HO} + \text{O} - \text{Guajak}$. Da für mich aus verschiedenen Gründen eine solche Wasserzersetzung wenig wahrscheinlich ist, und weder das Kupfercyanür-Cyanid noch das Cyanid für sich besteht, so bin ich geneigt anzunehmen, dass die sogenannten Hydrate dieser Verbindungen blausaures Kupferoxyd oder Kupferoxyduloxyd seien, welche bei Gegenwart von Guajak in Kupfercyanür, Blausäure, Wasser und Guajakozonid sich umsetzen, so dass also der zur Bildung der letztern Verbindung nöthige active Sauerstoff aus dem Kupferoxyd und nicht aus dem Wasser stammte. Thatsache ist, dass beim Uebergiessen des Cyanür-Cyanids mit concentrirter Guajakinctur unter augenblicklicher Bläuung dieser Flüssigkeit sofort Blausäure auftritt, welche schon durch den Geruch aber auch an der Bläuung des mit verdünnter Kupferlösung benetzten Guajakpapiers sich erkennen lässt. Zu Gunsten der Annahme, dass in dem besagten Cyanür-Cyanid und Cyanid Blausäure enthalten ist, scheint mir auch die Thatsache zu sprechen, dass das über diesen Verbindungen aufgehangene kupfersalzhaltige Guajakpapier selbst bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich bald sich bläut, woraus erhellt, dass aus demselben einige Blausäure sich entbindet, wobei ich bemerken will, dass das blausäurefreie Cyangas diese Wirkung nicht hervorbringt. Alle die angeführten Thatsachen zeigen, dass das Guajak in Verbindung mit einem Kupfersalz ein wenigstens eben so empfindliches Reagens auf die Blausäure ist, als die Blutkörperchen vereint mit Wasserstoffsuperoxyd, vor welchen

es seiner leichten Anwendbarkeit wegen noch den Vorzug verdient.

Dass auch die alkalischen Cyanmetalle in Verbindung mit einem löslichen Kupfersalze die Guajaklösung bläuen, versteht sich von selbst, und ich finde, dass Wasser, welches nur ein Milliontel Cyankalium enthält, beim Zufügen verdünnter Kupfervitriollösung die Tinctur noch deutlich bläut.

Da der freie und in der Regel auch schon der gebundene ozonisirte Sauerstoff aus dem Jodkalium Jod frei macht, so werden in der Regel der jodkaliumhaltige Stärkekleister und die Guajakinctur unter den gleichen Umständen gebläut. Ist es nun der im Kupferoxyd enthaltene thätige Sauerstoff, welcher bei Anwesenheit von Blausäure die Guajakinctur bläut, so sollte derselbe unter den geeigneten Umständen die gleiche Wirkung auch auf den besagten Kleister hervorbringen. Das Kupferoxyd für sich allein vermag den letztern eben so wenig als die Guajakinctur zu bläuen, bekannt ist aber, dass das schwefelsaure Kupferoxyd unter Bildung von Kupferjodür und Ausscheidung von Jod das Jodkalium zersetzt und deshalb den Jodkaliumkleister bläut. Dies thut indes nur die concentrirtere Lösung dieses Metallsalzes, die verdünntere aber entweder gar nicht mehr, oder nur langsam. So z. B. wird Wasser, das ein Tausendstel Jodkalium nebst einigem Stärkekleister enthält, durch Kupfervitriollösung von $\frac{1}{4}$ p.C. Salzgehalt nicht mehr gebläut. Ein Gemisch aus 10 Grm. des genannten Kleisters und 1 Grm. der besagten Kupferlösung wird jedoch durch einige Tropfen wässriger Blausäure von 1 p.C. HCl-Gehalt augenblicklich tief gebläut, was auffallender Weise nicht mehr geschieht, wenn man das gleiche Gemisch vor dem Zufügen der Blausäure noch mit einigen Raumtheilen Wasser verdünnt. In ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen löslichen Kupfersalze. Aus diesen Angaben erhellt somit, dass der Jodkaliumkleister zur Ermittlung der gelösten Blausäure viel weniger gut als die Guajakinctur sich eignet; dagegen lassen sich mit Hülfe jenes Reagens noch verschwindend kleine Mengen der dampfförmigen Säure bei folgendem Verfahren nachweisen. Ein trockener Streifen jodkaliumhaltiges Stärkepapier (mittelst

eines aus 1 Th. Jodkalium, 10 Th. Stärke und 200 Th. Wasser bestehenden Kleisters bereitet), mit einer Kupfervitriollösung von $\frac{1}{4}$ p.C. Salzgehalt benetzt, bläut sich rasch beim Einführen in eine 20 Liter grosse Flasche, in welche man vorher einen Tropfen wässriger Blausäure von der oben angegebenen Stärke hatte fallen lassen, wobei jedoch zu bemerken ist, dass bei längerem Verweilen des Reagenspapiers in dem Gefäss die blaue Färbung wieder verschwindet, in Folge der Umsetzung des Jods der entstandenen Jodstärke mit noch vorhandener Blausäure in Jodecyan und Jodwasserstoff.

Dieses Verhaltens des Jods zur Blausäure und der tiefblauen Färbung der Jodstärke halber kann letztere auch als höchst empfindliches Reagens auf den Cyanwasserstoff dienen, von welchem sich mit dessen Hülfe nach meinen Versuchen noch ein Zweimilliontel im Wasser nachweisen lässt, ohne dass damit schon die Grenze der Empfindlichkeit erreicht wäre. Zu derartigen Versuchen bereite ich mir die wässrige Jodstärke so, dass 1 Th. Stärke mit 500 Th. Wasser kurz aufgeköcht, dann filtrirt und zu der durchgelaufenen erkalteten Flüssigkeit Jodwasser gefügt wird; da die gesättigte wässrige Jodlösung selbst schon ziemlich stark gefärbt ist, und grosse Mengen derselben durch verhältnissmässig kleine Quantitäten Blausäure entfärbt werden, so kann sie schon für sich allein als sehr empfindliches Reagens auf diese Säure benutzt werden.

Schliesslich noch eine Bemerkung über die spontane Zersetzbarkeit der Blausäure. Da dieselbe besonders im wasserfreien Zustande als eine leicht von selbst zersetzbare Verbindung gilt, so interessirte es mich, mit Hülfe des kupfersalzhaltigen Guajakpapiers zu ermitteln, ob das Licht in Verbindung mit atmosphärischem Sauerstoff zerstörend auf die dampfförmige Cyanwasserstoffsäure einwirke. Zu diesem Behufe liess ich einen Tropfen der wässrigen Säure von 1 p.C. HCy-Gehalt in eine 10 Liter fassende lufthaltige Flasche fallen, letztere wohl verschlossen einige Monate hindurch der Einwirkung des zerstreuten und unmittelbaren Sonnenlichts aussetzend. Nach dieser langen Zeit vermochte der Luftgehalt das Reagens immer noch eben so rasch wie

anfänglich zu bläuen, woraus erhellt, dass unter den erwähnten Umständen keine Zersetzung der Blausäure stattgefunden.

III. Ueber das Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds in der Atmosphäre.

Da nach meinen Beobachtungen bei so vielen in der atmosphärischen Luft stattfindenden langsamen Oxydationen unorganischer und organischer Materien Wasserstoffsuperoxyd erzeugt wird, so lässt sich in Betracht der Verdampfbarkeit dieser Verbindung kaum daran zweifeln, dass hiervon auch ein Theil in die Atmosphäre gelange, wie es für mich auch sehr wahrscheinlich ist, dass in Folge der in ihr fortwährend stattfindenden elektrischen Entladungen wie einiger Sauerstoff ozonisirt, so auch Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Ich habe mich deshalb schon seit Jahren bemüht, in dem Regenwasser das besagte Superoxyd aufzufinden, ohne dass dies aber gelungen wäre, obwohl mir zu diesem Behufe sehr empfindliche Reagentien zu Gebote standen. Aus diesen negativen Ergebnissen schloss ich jedoch keineswegs auf die Abwesenheit von HO_2 in der atmosphärischen Luft, sondern erklärte mir dieselben aus der immer noch zu geringen Empfindlichkeit meiner Reagentien, d. h. aus den äusserst kleinen Mengen des in der Atmosphäre vorhandenen Superoxyds *).

Nachdem ich die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen Malzauszug als dasjenige HO_2 -Reagens kennen gelernt hatte, welches alle bisherigen an Empfindlichkeit

*) Schon im Jahre 1863 wurde durch G. Meissner in Göttingen die Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds im frisch aufgefangenen Gewitterregenwasser durch verschiedene Reagentien nachgewiesen. Diese Thatsache war ohne Zweifel Schönbein nicht bekannt. Wie wenig dieselbe auch von anderen Seiten berücksichtigt wurde, beweist der Umstand, dass im Jahre 1868 Houzeau der Pariser Akademie eine Abhandlung vorlegte, um zu zeigen, dass mit den gewöhnlichen Reagentien das Wasserstoffsuperoxyd im Regenwasser nicht nachzuweisen sei. (Götting. Nachr. 1863, p. 264; Compt. rend. t. 66, p. 314.)

weit übertrifft, nahm ich meine früheren Untersuchungen über diesen Gegenstand wieder auf und gelangte zu Ergebnissen, welche mich nicht im geringsten daran zweifeln lassen, dass das Wasserstoffsuperoxyd einen wohl nie fehlenden, wenn auch äusserst kleinen Bestandtheil der atmosphärischen Luft bilde. Ist aber in letzterer wirklich dieses Superoxyd enthalten, so muss es seiner Löslichkeit halber auch im Regenwasser sich vorfinden, und, wie aus den nachstehenden Angaben erhellen wird, ist dies in der That der Fall.

Am 21. Juni dieses Jahres (1868) entdeckte ich zum ersten Mal das Vorkommen von HO_2 im Regenwasser, an welchem Tage wir in Basel ein heftiges Gewitter hatten, verbunden mit einem starken Regenfalle. Ein halbes Liter des anfänglich fallenden und im Freien mit Sorgfalt gesammelten Wassers, durch Guajaktinctur etwas milchig gemacht, bläute sich beim Zufügen wässrigen Malzauzugs ziemlich rasch auf das Augenfälligste, während selbstverständlich das destillirte Wasser diese so specifische HO_2 -Reaction nicht hervorbrachte. Es wurde derselbe Versuch mit anderen Portionen des besagten Regenwassers gemacht und immer das gleiche Ergebniss erhalten.

Die zweite Versuchsreihe stellte ich am 5. Juli an, an welchem Tage ebenfalls ein reichlicher Regen bei gewitterhafter Beschaffenheit der Atmosphäre fiel, und auch in diesem Falle zeigte das aufgefangene Wasser die HO_2 -Reactionen wieder in deutlichster Weise. Seither habe ich das Wasser jedes eintretenden Regens mit dem erwähnten Reagens geprüft und damit immer die augenfälligsten HO_2 -Reactionen erhalten, wobei ich nicht unbemerkt lassen will, dass das später fallende Wasser schwächer als das zu Anfang des Regens gesammelte reagierte. Da nach meinen Erfahrungen selbst das noch so stark mit Wasser verdünnte HO_2 freiwillig sich zersetzt, so kann die Thatsache, dass frisch gefallenes Regenwasser, welches die HO_2 -Reaction auf das augenfälligste zeigt, nach 24stündigem Stehen dieselbe nicht mehr hervorbringt, um so weniger auffallen, als die Menge des darin vorhandenen Superoxyds immer nur eine äusserst kleine ist.

Die Frage, ob die durch das Regenwasser verursachte Bläuung des Guajaks möglicher Weise nicht auch von etwas anderm als dem atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyd herühren könnte, beantworte ich ohne alles Bedenken im verneinenden Sinne und zwar aus folgenden einfachen Gründen. Destillirtes Wasser, mit winzigen Mengen von HO_2 versetzt, ahmt das fragliche Regenwasser in jeder Hinsicht vollkommen nach: die beiden Wasser verlieren durch Beimengung kleiner Mengen unorganischer und organischer, das HO_2 katalysirender Materien (Platinmohr, Kohle, Hefe u. s. w.) beinahe augenblicklich ihre Fähigkeit unter der Mitwirkung des Malzauszugs das Guajak zu bläuen, wie auch erwähnter Maassen beide Wasser dieses Bläuungsvermögen von selbst einbüßen. Da nur durch das Wasserstoffsuperoxyd allein das destillirte Wasser dem Regenwasser in den erwähnten Beziehungen gleich gemacht werden kann, so darf man, wie ich glaube, hieraus mit voller Sicherheit schliessen, dass auch letzteres seine positiven wie negativen Eigenschaften einem kleinen Gehalt von HO_2 verdanke. Ich halte es für wahrscheinlich, dass der Gehalt der Atmosphäre an HO_2 zu verschiedenen Zeiten ein verschiedener sei und bin geneigt zu vermuthen, dass der Hauptgrund einer solchen Veränderlichkeit in der Ungleichheit der Stärke der elektrischen Entladungen liege, welche zu verschiedenen Zeiten in der Luft Platz greifen; denn wenn auch ein Theil des atmosphärischen Wasserstoffsuperoxyds von den zahlreichen auf der Erdoberfläche stattfindenden langsamen Oxydationen herrühren kann, so verdankt doch höchst wahrscheinlich der grössere Theil desselben (gleich dem atmosphärischen Ozon) seine Entstehung den besagten elektrischen Vorgängen, und da diese bald stärker bald schwächer sind, so muss bei der Richtigkeit meiner Vermuthung auch der Gehalt der Luft, wie an Ozon so auch an HO_2 , mit der wechselnden Stärke jener Entladungen gleichen Schritt halten.

Wie man leicht begreift, stützt sich die ausgesprochene Ansicht auf meine alte Annahme, dass der gewöhnliche oder neutrale Sauerstoff unter gegebenen Umständen in zwei thätige Gegensätze auseinander gehe, chemisch polarisirt werde,

oder in Ozon und Antozon gleichsam sich spalte. Bekanntlich tritt bei der Volta'schen Zersetzung des Wassers an der positiven Elektrode neben dem Ozon auch Wasserstoffsuperoxyd auf, wie das gleiche ebenfalls bei der langsamen Verbrennung des Phosphors geschieht, und dass dieses Superoxyd bei der langsamen Oxydation vieler anderen unorganischen und organischen Materien gebildet wird, haben meine neueren Mittheilungen zur Genüge dargethan. Ich bin deshalb schon längst der Ansicht, dass unter dem Einfluss elektrischer Entladungen der neutrale Sauerstoff der Atmosphäre chemisch polarisirt werde, und das dabei auftretende Antozon (Θ) mit dem in der Luft vorhandenen Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd ($\text{HO} + \Theta$) sich vereinige in der gleichen Weise, wie das im Wölsendorfer Flusspath vorhandene (Θ) direct mit dem Wasser zu dem besagten Superoxyd sich verbinden lässt, während erfahrungsgemäss das Ozon (Θ) diese Verbindung nicht einzugehen vermag.

Wie dem aber auch immer sein möge, so ist das gleichzeitige Vorkommen des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons in der atmosphärischen Luft eine Thatsache, welche mir eben so merkwürdig als wichtig zu sein scheint. Dass das atmosphärische Ozon seines eminent oxydirenden Vermögens halber wesentlich dazu beitrage, die fortwährend in die Luft tretenden, aus der Fäulniss organischer Materien entspringenden Miasmen zu zerstören, ist eine schon längst von mir ausgesprochene Ansicht. Es lässt sich nun nicht daran zweifeln, dass auch das im Regenwasser enthaltene Wasserstoffsuperoxyd trotz seiner geringen Menge doch gewisse Wirkungen hervorbringe, und ist denkbar, dass dasselbe namentlich auf die Vegetation einen begünstigenden Einfluss ausübe. So viel steht jedenfalls fest, dass alle in der Atmosphäre unaufhörlich stattfindenden Vorgänge ein allgemeines Interesse haben, besonders dann, wenn sie sich auf den Sauerstoff und das Wasser beziehen, welche im irdischen Haushalte der Natur eine so weit umfassende und tiefgreifende Rolle spielen.