

Ueber Erscheinungen der spontanen und der innern Oxydation

Autor(en): **Schaer, Ed.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **87 (1904)**

PDF erstellt am: **11.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90117>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ueber Erscheinungen der spontanen und der innern Oxydation.

Von Prof. Dr. ED. SCHAER (Strassburg).

Verehrte Versammlung!

In unserm Kreise über Oxydations-Erscheinungen zu sprechen, bedarf wohl keiner besondern Entschuldigung, da die grosse Bedeutung von Oxydationsvorgängen sowohl bei allgemein-chemischen, als besonders auch bei biologisch-chemischen Prozessen wohlbekannt ist. Vor einigen Jahren hatte der Vortragende Gelegenheit, an der Versammlung in Bern über die Entwicklung unserer Kenntnisse von den Oxydasen (Oxydationsfermenten) zu reden, welche vor bald 50 Jahren zuerst von *Chr. Fr. Schönbein* in Basel beobachtet und in den Kreis chemischer Erörterungen gezogen worden waren. Der heutige Vortrag wird, obwohl gleichfalls an Schönbein'sche Untersuchungen anknüpfend, nicht dem letztgenannten Gebiete gewidmet sein; ohnehin würden hier zwei andere Mitglieder unserer Gesellschaft, die *HH. Chodat* und *Bach* in Genf, in erster Linie als kompetent gelten müssen, da sie in letzter Zeit sowohl der chemischen Natur der Oxydasen als deren Rolle in den lebenden Pflanzengeweben ihre Untersuchungen gewidmet haben. Allein neben diesen auf Oxydationsfermente zurückzuführenden langsamen Verbrennungen lassen sich noch drei weitere Gruppen von Oxydationsvorgängen unterscheiden, welchen zum Teil eine weit allgemeinere Verbreitung zukommt; nämlich erstens:

Oxydationen, welche durch oxydierende Substanzen vermittelt werden und bei denen eine direkte (oder bei Beteiligung des Wassers indirekte) Sauerstoffabgabe an die oxydierbaren Stoffe erfolgt; zweitens: spontane Oxydationen, sogenannte Autoxydationen, bei welchen eine direkte Anziehung des atmosphärischen Sauerstoffs durch die oxydable Substanz stattfindet, und wobei hinsichtlich der interessanten Erscheinung der Sauerstoff-Aktivierung verschiedene Modalitäten auftreten können; drittens endlich: die sogenannten innern oder intramolekularen Oxydationen, bei denen eine meist wenig stabile chemische Verbindung mit locker gebundenem Sauerstoff so verändert wird, dass der lose gebundene Sauerstoff, unter Bildung neuer Produkte, in festere Vereinigung mit den übrigen im Moleküle vorhandenen Elementen respektive Atomen tritt.

Ueber gewisse Erscheinungen bei diesen beiden letzten Arten von Oxydationen soll im folgenden einiges berichtet werden, denn dieselben haben gerade in neuester Zeit wieder besondere Beachtung gefunden, nachdem schon vor vierzig bis fünfzig Jahren Schönbein zahlreiche Beobachtungen auf diesem Gebiete gemacht und veröffentlicht hatte. Nun bin ich freilich auf den Einwand oder die Frage gefasst, wie denn gerade der Pharmazeut und nicht ein Vertreter der reinen Chemie dazu gelange, über Oxydations-Erscheinungen zu sprechen; der Vortragende kann für solches Unterfangen nur zwei mildernde Umstände ins Feld führen, nämlich einmal die Tatsache, dass er sich seit vierzig Jahren fast unausgesetzt mit der Wiederholung und Ergänzung Schönbein'scher Versuche beschäftigt, sodann die Erfahrung, dass in der Tat bei pharmazeutischen und pharmazeutisch-chemischen Arbeiten ganz besonders häufige Gelegenheit zur Beobachtung von

Oxydationsvorgängen gegeben ist. Während die durch Oxydationsmittel bewirkten Oxydationen vorzugsweise in den Laboratorien der reinen und der technischen Chemie ihre sehr wichtige Rolle spielen, scheint den sogenannten Autoxydationen, sowie den innern Oxydationen eine grosse Bedeutung bei physiologisch-chemischen Prozessen zuzukommen. Dass Oxydationserscheinungen zu den bedeutendsten Vorgängen auf biologisch-chemischem Gebiete, und zwar sowohl in dem Chemismus der tierischen als in dem der pflanzlichen Gewebe, gehören, wird allseitig zugegeben; dennoch harren hier noch eine Reihe schwieriger und subtiler Fragen eines sicheren Entscheides. So wissen wir, um nur auf einige wenige Punkte hinzuweisen, noch nicht, ob wir die Verbrennungen, welche in den lebenden tierischen Geweben auf Kosten des vom Blute in physikalisch-chemischer Bindung dahin transportierten Sauerstoffes vor sich gehen, mit den Oxydationsprozessen vergleichen sollen, die wir im Laboratorium etwa mit Hülfe von Salpetersäure oder Chromsäure vornehmen oder ob wir dieselben eher als Autoxydationen aufzufassen haben, bei denen der atmosphärische Sauerstoff in periodischer losester Bindung durch Vermittlung des Blutstroms nach den Stätten der Oxydation geführt wird? Und was sodann die Erscheinungen der pflanzlichen Ernährung d. h. der Assimilation von Kohlensäure, Wasser u. s. w., unter Bildung von Kohlenhydraten, organischen Säuren und andern Stoffen, betrifft, so ist es wohl allmählich statt- haft geworden, die etwas ketzerische Meinung zu äussern, dass es sich bei diesen wichtigen Prozessen nicht ausschliesslich um Reduktionsvorgänge und Kondensationserscheinungen, sondern nebenbei auch um intensivere Oxydationen handelt. Es werden im Laufe dieses Vortrages manche bekannte chemische Tatsachen anzuführen sein,

mit denen Chemiker vom Fach wohl vertraut sind; und dennoch erscheint es oft wünschenswert, zerstreute bekannte Fakta von Zeit zu Zeit in einem gewissen Zusammenhange zu besprechen. Ueberdies werden auch eine Anzahl neuer Beobachtungen zu erwähnen sein, die meines Erachtens nicht ohne alles physiologisch-chemisches Interesse sind. Eine solche Betrachtung älterer und Mitteilung neuer Erfahrungen über Oxydationserscheinungen lässt sich, wie ich glaube, am zweckmässigsten und einfachsten an zwei besonders typische Substanzen anschliessen, nämlich an das *Pyrogallol* ($C_6 H_6 O_3$) und an das *Chinon* ($C_6 H_4 O_2$). Die erstere dieser Verbindungen ist namentlich typisch für die spontane Oxydation, die letztere insbesondere für die innere (intramolekulare) Oxydation; die beiden Stoffe sind überdies auch noch nach andern Richtungen belehrend und zur experimentellen Erläuterung theoretisch wichtiger Fragen der Oxydation vorzüglich geeignet. Es erhellt dies u. a. besonders aus zwei Abhandlungen Schönbeins, der einen aus dem Jahre 1860 über die Einwirkung des Sauerstoffs auf die Brenzgallussäure und der andern aus dem Jahre 1867 über den beweglich-tätigen Sauerstoff des Chinons. Wenn wir in erster Linie das *Pyrogallol* in Betracht ziehen, so ist zunächst an die längst bekannte Eigenschaft der sehr leichten Oxydierbarkeit oder, was dasselbe besagen will, des intensiven Reduktionsvermögens dieser Substanz zu erinnern. Das Pyrogallol (früher als Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure bekannt), welches nach seiner rationellen chemischen Formel $C_6 H_3 (O H)_3$ sich als ein einfaches Benzolderivat, d. h. als Trioxybenzol darstellt, ist infolge seiner stark ausgeprägten reduzierenden Eigenschaften längst nicht nur zu chemischen und arzneilichen, sondern besonders auch zu gewissen

technisch-chemischen Zwecken verwendet worden; so ist namentlich dessen Rolle als sogenannter Entwickler in der Photographie allgemeiner bekannt, wenn wir auch noch keineswegs eine klare Einsicht in den Grund der Tatsache haben, dass gewisse Silberverbindungen (wie Brom- und Jodsilber), wenn sie auch nur kürzeste Zeit (z. B. bei sogenannten Blitzaufnahmen) der Lichtwirkung ausgesetzt waren, durch Pyrogallol und andere „Entwickler“ sehr viel leichter und rascher zu metallischem Silber reduziert werden, als wenn dieselben konstant im Dunkeln geblieben sind? Das Pyrogallol erleidet aber nicht nur chemische Veränderung durch Oxydationsmittel, sondern ist unter gewissen Bedingungen in höchstem Masse zur spontanen Oxydation oder Autoxydation geneigt. Während die Substanz in absolut wasserfreiem Zustande selbst in Kontakt mit Sauerstoff, d. h. mit Luft sich nicht verändert, tritt bei Gegenwart von Feuchtigkeit und namentlich bei wässerigen Pyrogallollösungen mehr oder weniger rasch spontane Oxydation unter Verfärbung der farblosen Lösungen nach Gelb und Braun ein. Von der grössten Bedeutung ist bei dieser Autoxydation, wie übrigens längst bekannt, die Reaktion der Lösungen und zwar in dem Sinne, dass bei deutlich saurer Reaktion, d. h. nach Zusatz kleiner Mengen einer Mineralsäure oder einer organischen Säure die spontane Oxydation bei Luftzutritt sich nicht vollzieht oder wenigstens so langsam verläuft, dass sie auch in längeren Perioden nicht wahrnehmbar wird, es sei denn, dass bei Anwendung einer flüchtigen Säure und bei Erwärmung der Lösungen durch Verdunsten der betreffenden Säure eine allmähliche Abschwächung der sauren Reaktion eintritt. Die neutralen Pyrogallollösungen ohne Säurezusatz verfallen der spontanen Oxydation, wenn auch

relativ langsam, doch in sehr deutlicher Weise, welche sich durch zunehmende Gelbfärbung der Lösungen verrät. Höchst auffallend ist endlich die Intensität der Autoxydation bei Zusatz kaustischer Alkalien oder der Alkalikarbonate, so dass bei stark alkalischer Reaktion der Lösung fast augenblicklich tiefbraune Färbung als Zeichen vehement verlaufender spontaner Oxydation eintritt. Bekanntlich absorbiert eine derartige stark alkalische Pyrogallollösung sehr begierig Sauerstoff und wird deshalb seit Liebig's Zeiten in der Gasanalyse zur Sauerstoffbestimmung benützt.

Auf diesen Einfluss der alkalischen Reaktion auf die Autoxydation des Pyrogallols wird später nochmals einzutreten sein. Neben dieser Einwirkung der Reaktion auf die spontane Oxydation lassen sich aber auch noch anderweitige Einflüsse konstatieren, unter welchen namentlich derjenige der Belichtung, sowie der Temperatur hervorzuheben sind. Die Autoxydation und die damit verbundenen Gelb- bis Braunfärbung durch die gebildeten Oxydationsprodukte erfolgen merklich rascher bei direkter Einwirkung des Lichtes, z. B. der Sonnenstrahlen; allein auch in diffusem Tageslichte ist in dem Gange der spontanen Oxydation ein Unterschied gegenüber einer im dunkeln gehaltenen Pyrogallollösung zu bemerken. Ebenso auffällig ist auch der Einfluss einer Erwärmung, wenn beispielsweise im diffusen Tageslichte eine Portion Pyrogallollösung in einer Schale oder einem halbgefüllten Glas Kolben bei gewöhnlicher Temperatur gehalten, eine zweite gleiche Portion aber während derselben Zeit (unter Ersatz des verdunstenden Wassers) auf ein Wasserbad gesetzt wird. Diese Einflüsse von Belichtung und Temperaturerhöhung machen sich je nach der neutralen oder alkalischen Reaktion der Lösungen in etwas verschie-

dener Weise geltend; doch erlaubt es die Zeit nicht, auf diese Unterschiede hier des Nähern einzutreten. Eine mit der spontanen Oxydation des Pyrogallols verknüpfte, von Schönbein schon vor Jahrzehnten beobachtete Erscheinung ist die Bildung kleinerer oder grösserer Mengen von Hydroperoxyd (Wasserstoffsperoxyd), welche bekanntlich auch bei der Autoxydation zahlreicher anderer anorganischer und organischer Stoffe, wie z. B. des metallischen Zinks und Eisens, des Brasilins, des Indigweiss u. s. w. zu konstatieren ist. Dieses Auftreten von Wasserstoffsperoxyd bei vielen spontanen Oxydationen hatte seinerzeit Schönbein zu seiner Theorie der Sauerstoffpolarisation geführt, deren Quintessenz sich in den Satz zusammenfassen lässt, dass bei derartigen Autoxydationen der atmosphärische Sauerstoff in zwei verschiedene Zustände, den positiv-aktiven und den negativ-aktiven, übergeht, von denen der erstere mit Wasser zusammentretend Hydroperoxyd bildet, während der letztere, wie Ozon sich verhaltend, sich mit der oxydierbaren Materie zu bestimmten Oxydationsprodukten verbindet. Es ist bekannt, dass diese Schönbein'schen Ansichten, deren bleibendes Verdienst in der fruchtbaren Anregung zu neuen Beobachtungen zu suchen ist, in neuerer Zeit nicht mehr in ihrer ursprünglichen Form aufrecht erhalten, vielmehr durch neuere Auffassungen ersetzt worden sind, welche vornehmlich auf den schönen Untersuchungen von *Engler*, *Manhot* und andern Chemikern beruhen. Nach diesen Versuchen spielt bei den Autoxydationen vieler Substanzen anorganischer und organischer Natur die Bildung von Peroxyden, z. B. von metallischen Peroxyden oder von organischen Superoxyden (wie sie schon Schönbein u. a. bei der spontanen Oxydation der Terpene und anderer Kohlenwasserstoffe

angenommen hatte) eine hervorragende Rolle. Bei Gegenwart des Wassers tritt dabei in sekundärer Weise Hydroperoxyd auf und der aktive Sauerstoff der primär gebildeten, wenig stabilen Peroxyde verbindet sich mit den vorhandenen Molekülen oxydierbarer Substanz oder mit den im Peroxyd vorhandenen Atomen zu stabileren Oxydationsprodukten. In den letzteren, vermutlich sehr häufigen Fällen würde das zweite Stadium der Autoxydation mit der Erscheinung der intramolekularen Oxydation oder innern Verbrennung zusammenfallen.*)

In durchaus analoger Weise wie das Pyrogallol verhalten sich bei der spontanen Oxydation eine ganze Reihe anderer organischer Stoffe, wie beispielsweise das mit dem später zu besprechenden Chinon nahe verwandte Hydrochinon ($C_6 H_6 O_2$), ferner zahlreiche Gerbstoffe, insbesondere auch die verschiedenen Chromogene, die wir in manchen Farbhölzern, aber auch in vielen andern Pflanzenstoffen antreffen. So enthält beispielsweise das Opium, der eingetrocknete Milchsaft des *Papaver somniferum*, ein Chromogen, welches beim Eindampfen des Auszuges in braungefärbte Oxydationsprodukte übergeht, die sich durch Anwendung von Bleisalz fixieren und ausfällen lassen. Die fast farblos gewordenen Filtrate färben sich auch nach öfterer Wiederholung dieser Prozedur stets wieder braun, so lange noch etwas unverändertes Chromogen in der Flüssigkeit gelöst ist.

Gehen wir nunmehr nach Besprechung des Pyrogallols zum *Chinon* ($C_6 H_4 O_2$) über, welches als Benzol aufzufassen ist, in welchem zwei Wasserstoffatome des

*) Eine ausführlichere Darlegung der Vorgänge der Autoxydation auf Grund der neuern Beobachtungen ist unter dem Titel: „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation von C. Engler und J. Weissberg, Braunschweig 1904“ soeben erschienen.

Komplexes $C_6 H_6$ durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Das Chinon, zur Unterscheidung von andern analogen Verbindungen öfters auch als „Benzochinon“ bezeichnet, ist, wie bereits angedeutet, eine in chemischer Beziehung höchst merkwürdige Verbindung; denn sie ist nicht allein ein typischer Vertreter von superoxydähnlichen wenig stabilen Substanzen, welche innere (intramolekulare) Verbrennung erleiden, sondern zugleich von superoxydartigen Oxydationsmitteln, welche direkt Sauerstoff an oxydierbare Stoffe abgeben und endlich von autoxydablen Verbindungen wie Pyrogallol, Hydrochinon, Gerbsäure etc.

Die Eigenschaften des Chinons als eines superoxydähnlichen Oxydationsmittels sind bereits vor mehr als 30 Jahren auf Grund zahlreicher Reaktionen sowohl von dem Vortragenden*) als auch auf dessen Veranlassung in ergänzender Weise von *Schönbein****) dargelegt worden. Von den damals mitgeteilten Reaktionen des Chinons, welche sonderbarer Weise grösstenteils auch noch heute in den Lehr- und Handbüchern der organischen Chemie nicht verzeichnet sind, mögen an dieser Stelle nur erwähnt werden: die Bräunung des Pyrogallols (unter Bildung des Pyrogallochinons oder Purpurogallins), die Bläuung der Guajakharzlösung, die Wiederbläuung der durch Wasserstoffpersulfid oder durch Hydroschweflige-säure gebleichten Indigolösung, die Bläuung des aus einem Ferrosalze und Ferrocyankalium erhaltenen weisslichen Ferrocyan-eisens, die Bläuung der angesäuerten Jodkalium-Stärke-lösung u. s. w. Diese und andere Oxydations-

*) Über eine neue Ozouverbindung organischer Natur; Mitteilungen der Berner naturforschenden Gesellschaft 1867.

**) Über den beweglich-tätigen Sauerstoff im Chinon; Verhandlungen der Basler naturforschenden Gesellschaft, IV, 799 (1867).

Reaktionen, zu welchen in neuester Zeit u. a. auch die tiefe Rötung einer verdünnten hellgelben Isobarbaloinlösung durch Chinonlösung hinzugetreten ist, rechtfertigen eine Vergleichung des Chinons mit gewissen anorganischen Peroxyden wie z. B. dem Bleisuperoxyde und bestätigen die Ansichten über eine Superoxydnatur des Benzochinons und anderer verwandter Chinone, zu welchen auf anderem Wege schon *C. Graebe* in seiner klassischen Arbeit über die Chinongruppe (1867) gelangt war.

In einem nahen Zusammenhange mit diesem Charakter des Chinons als superoxydartiges Oxydationsmittel steht nun auch sein Verhalten als eine Verbindung mit locker gebundenem Sauerstoff, welcher letzterer in Folge seines eigentümlich tätigen Zustandes und seiner losen Bindungsweise im Stande ist, sich nicht allein auf fremde oxydierbare Stoffe zu werfen, sondern auch mit den im Chinon selbst vorhandenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen in festere Verbindung zu treten und tiefgefärbte Oxydationsprodukte zu bilden, mit andern Worten eine sogenannte innere oder intramolekulare Oxydation zu bewerkstelligen. So erklärt sich die Tatsache, dass eine wässrige Chinonlösung selbst bei vollständigem Abschluss von Sauerstoff relativ rasch ihre gelbe Färbung nachdunkeln lässt resp. in eine mehr und mehr braun gefärbte Flüssigkeit übergeht und in demselben Masse die oben angeführten Eigenschaften als organisches Oxydationsmittel einbüsst. Das Chinon, obwohl wegen seiner leichten Krystallisierbarkeit eine scheinbar stabile Substanz, verhält sich hinsichtlich der Tendenz zur intramolekularen Verbrennung in ganz analoger Weise wie das bei den Guajakharzreaktionen auftretende „Guajakblau“, das durch Superoxyde oder andere ozonartig wir-

kende Oxydationsmittel aus gewissen Aloinarten erzeugte „Aloinrot“ oder auch das aus dem Alkaloide Apomorphin durch spontane Oxydation sich bildende in Wasser und Alkohol mit grüner, in Äther, Chloroform u. s. w. mit violettroter Farbe lösliche Oxydationsprodukt. Ja, auch das Oxyhämoglobin des arteriellen Blutes zeigt, wie noch zu erörtern sein wird, ein durchaus analoges Verhalten. Alle die genannten Sauerstoffverbindungen mit teilweise locker gebundenem, nach Schönbein in beweglich tätigem Zustande befindlichen und daher ozonartig wirkenden Sauerstoff verändern sich, auch bei Luftabschluss, spontan; so gehen beispielsweise Guajakblau oder Aloinrot unter Veränderung der Farbe der Lösungen und unter festerer chemischer Bindung des „tätigen“ Sauerstoffs in stabilere Oxydationsprodukte der Guajakonsäure resp. des Aloins über und die betreffenden Lösungen (des Guajakharzes und Aloins) verlieren deshalb nach öfterer Bläuung oder Rötung und jeweiliger spontaner Entfärbung allmählich das Vermögen, durch Oxydationsmittel wieder gebläut resp. gerötet zu werden, ebenso wie das gelöste Chinon durch eine analoge innere Verbrennung allmählich die schön gelbe Farbe und seine oxydierenden Wirkungen (siehe oben) einbüsst.

Endlich äussert das Chinon merkwürdigerweise ungeachtet seiner verschiedenen Oxydationswirkungen gleichzeitig die Eigenschaften einer durch Oxydationsmittel oxydierbaren und zugleich, ähnlich wie Pyrogallol oder Hydrochinon, energischer Autoxydation fähigen Substanz. Während die wässrige Chinonlösung, wie erwähnt wurde und wie die vorgewiesene, mit luftfreiem Wasser hergestellte und mit Petroläther überschichtete Lösung zeigt, schon bei Sauerstoffabschluss durch innere Oxydation ihre Farbe und ihr oxydierendes Vermögen verändert,

tritt die Farbenänderung, d. h. der Uebergang der gelben in eine braune Färbung, noch merklich rascher und intensiver bei Luft- resp. Sauerstoffzutritt ein, wie denn die geringe Haltbarkeit mehr oder weniger hermetisch abgeschlossener Chinonlösungen längst bekannt ist. Mit diesem Verhalten geht die Tatsache Hand in Hand, dass die frische Chinonlösung, der Pyrogallollösung analog, durch eine Reihe von Oxydationsmitteln, wie Chromsäure oder Uebermangansäure sofort gebräunt wird.

So erinnert das Chinon durch sein gleichzeitig stark oxydierendes und intensiv reduzierendes Vermögen an die Eigenschaften des Wasserstoffsperoxyds. Wir können dasselbe als eine in labilem chemischem Gleichgewichte befindliche Substanz betrachten, in welcher je nach der Art der das Molekül treffenden Erschütterung oder Gleichgewichtsstörung bald die eine, bald die andere Eigenschaft ausgelöst wird.

In ganz analoger Weise, wie die Autoxydation des Pyrogallols wird nun auch sowohl die innere Verbrennung als die spontane Oxydation des Chinons durch Temperaturerhöhung, Lichtwirkung und namentlich durch Herbeiführung alkalischer Reaktion beschleunigt und verstärkt und ebenso, wie bei Pyrogallol, sind auch hier die Erscheinungen der Oxydation an die Gegenwart von Wasser geknüpft, wie denn die Tatsache, dass eine alkalisch gemachte wässrige Chinonlösung begierig Sauerstoff absorbiert, schon *Wöhler* und andern Chemikern seiner Zeit bekannt war.

Das Chinon zeigt überdies bezüglich seiner Fähigkeit zur innern Oxydation deutliche Aehnlichkeit mit dem Farbstoffe des arteriellen Blutes, dem Oxyhämoglobin, welches bekanntlich nicht allein bei Einwirkung gewisser Oxydationsmittel (wie etwa Ferricyankalium, Hypochlo-

rite etc.), sondern auch spontan bei Erwärmung oder Eintritt stark alkalischer Reaktion unter Veränderung des Hämochromogen-Komplexes in Hämatin (auf Kosten des lose gebundenen Oxyhämoglobin-Sauerstoffs) Methämoglobin bildet und unter gewissen Bedingungen noch weitere Zersetzung erleidet, d. h. unter gleichzeitiger Abspaltung eines Albuminstoffes Hämatin abscheidet.

Während nun aber, um nochmals auf den Einfluss der alkalischen Reaktion bei den beschriebenen Oxydationsvorgängen zurückzukommen, die bisherigen Erfahrungen über die Beschleunigung und Verstärkung von Prozessen der spontanen oder auch der intramolekularen Oxydation (bei Pyrogallol, Gerbsäuren, Chinon und manchen andern Substanzen) fast ausnahmslos mit basischen Stoffen von sehr stark alkalischer Reaktion, wie z. B. mit kaustischen Alkalien oder Alkalikarbonaten gemacht worden sind, haben mich in letzter Zeit neue Versuche zu Beobachtungen geführt, welche ich am Schlusse dieses Vortrages anführen zu sollen glaube, weil aus denselben hervorgeht, dass der fördernde Einfluss alkalischer Stoffe auf Oxydationsvorgänge der verschiedensten Art eine viel allgemeiner verbreitete Erscheinung darstellt, als bis jetzt angenommen werden durfte.

Im Anschlusse an eingehendere Versuchsreihen über die Einwirkung alkalischer Reaktion auf das Oxydationsvermögen verschiedener Metallsalze *) habe ich weitere

*) s. m. Abhandlung: Über die Einwirkung anorganischer und organischer alkalischer Substanzen auf das Oxydationsvermögen von Metallsalzen. Verhandlungen der Basler naturforschenden Gesellschaft Bd. XVI (Hagenbach-Festband) 1903, Seite 70. Im weitern vergleiche E. Feder, Beiträge zur Kenntnis der Basizität der Alkaloide, geprüft an ihrer Wirkung auf gewisse Oxydationsvorgänge. — Inaug.-Dissert. Strassburg 1904.

Beobachtungen über den Einfluss alkalischer Substanzen auf die Vorgänge der Autoxydation z. B. bei Pyrogallol und Chinon, sowie der innern Oxydation (bei Chinon, Aoinrot, Guajakblau) angestellt. Es hat sich dabei ergeben, dass sowohl das oxydierende Vermögen gewisser Metallsalze (Kupfer-, Quecksilber-, Silber-, Goldsalze), als auch die Prozesse der Autoxydation sowie der intramolekularen Oxydation nicht allein durch stark wirkende Alkalien, sondern auch durch eine grosse Reihe schwach basischer anorganischer und organischer Stoffe (unter den letztern besonders durch verschiedenste Pflanzenbasen) wesentlich verstärkt werden, ja dass diese Einflüsse selbst schwächster alkalischer Reaktion öfters so intensiv sind, dass mit deren Hülfe durch Anstellung geeigneter Kontrollreaktionen die Gegenwart solcher basischer Substanzen erkannt werden kann, welche auf die gewöhnlich verwendeten Indikatoren (Pflanzenfarben und künstliche Farbstoffe) nicht mehr einwirken. Für die nähern Einzelheiten muss hier auf die beiden oben angemerkten Arbeiten verwiesen und mag deshalb nur in Kürze erwähnt werden, dass sowohl die Autoxydation des Pyrogallols und anderer analoger Substanzen als auch die Autoxydation und die innere Verbrennung des Chinons und ähnlicher superoxydartiger Verbindungen schon durch minimale Quantitäten selbst sehr schwach alkalischer anorganischer und organischer Stoffe in augenfälligster Weise gefördert werden. Diese Erscheinungen, d. h. der auffallend günstige Einfluss, den auch ganz schwach basische Substanzen auf verschiedenste Oxydationsvorgänge auszuüben vermögen, scheinen mir nicht ohne alle Bedeutung für das Verständnis physiologisch-chemischer Veränderungen zu sein; denn bekanntlich sind in den Geweben und Säften des lebenden Körpers,

namentlich im Blute und in manchen Drüsensekreten mancherlei Substanzen von mehr oder weniger stark ausgeprägter basischer Natur, ja auch solche von sogenannter amphoterer Reaktion vertreten, und ich müsste mich sehr täuschen, wenn nicht gerade solchen schwach alkalischen Verbindungen eine gewisse Rolle bei den verschiedensten, in den lebenden Körperorganen sich konstant abspielenden Oxydationserscheinungen zukäme. Nur zahlreiche weitere Versuche und Beobachtungen können diese, wie mir scheint, auch medizinisch nicht ganz unwichtigen Fragen abklären. Der grosse Forscher aber, der das Wort gesprochen hat: „Zwei Dinge erfüllen meine Seele mit heiligen Schauern, der gestirnte Himmel über mir und die Selbsterkenntnis in mir“, würde in unserer Zeit wohl noch beifügen: „die unübersehbare Kompliziertheit der Lebensvorgänge.“
