

Eine andere eigenthümliche Quelle für das ϵ -Purpurin soll nach Hrn. Rosenstiehl das Pseudopurpurin sein, welchem er neuerdings die Formel $C_{15}H_8O_7$ gegeben hat. Beim Kochen mit Wasser soll es sich spalten in $C_{15}H_8O_6$ und $C_{14}H_8O_5$ resp. Purpurinhydrat¹⁾.

Schliesslich noch ein Wort über die Krapporange von Runge. Auch diese erklärt Hr. Rosenstiehl nach seiner letzten Bekanntmachung für identisch mit dem ϵ -Purpurin resp. der Purpuroxanthincarbonsäure. Vor wenigen Monaten noch (Compt. rend. LXXXIII, p. 827) erklärte er, dass man bis jetzt nur widersprechende Angaben über diesen Körper habe, und ferner, wenn wir recht verstehen, dass es ein Gemisch von ϵ -Purpurin und Purpuroxanthin sei. Sei dem wie es will, gegen die neueste Lesart spricht die Angabe von Stenhouse²⁾ und Stokes, nach welcher die besagte Orange nicht identisch mit dem Munjistin ist, also wie wir oben gezeigt haben, auch nicht identisch mit der Purpuroxanthincarbonsäure sein kann. Die ältere Lesart hat das für sich, dass die Krapporange und das ϵ -Purpurin eine Eigenschaft gemeinsam haben, nämlich ein Gemenge verschiedener Substanzen zu sein.

Um zusammenzufassen:

Das ϵ -Purpurin kann nicht mit irgend einem chemischen Individuum verglichen werden, da es ein Gemenge einer unbekanntem Zahl von Körpern ist.

Manchester, April 1877.

200. Hermann W. Vogel: Ueber die Nachweisung von Kohlenoxydgas.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bekanntlich erfordern die bisherigen Methoden zur Nachweisung des Kohlenoxydgases (entweder durch Oxydation mittelst Chromsäure oder durch Absorption mittelst Kupferchlorür) wie alle gasanalytischen Bestimmungen bei kleinen Mengen des fraglichen Gases grosse Vorsicht und ziemlich complicirte Hilfsmittel und führen deshalb nicht immer zu einwandfreien Resultaten.

Nun ist ein Mittel zum leichten und sichern Nachweis des CO in hygienischer Beziehung von besonderer Wichtigkeit. Ich hielt es deshalb der Mühe für werth zu versuchen, in wie weit die längst bekannte Spectralreaction des mit CO geschwängerten Blutes zur Auffindung kleiner Mengen CO in Gasgemengen verwendbar sei.

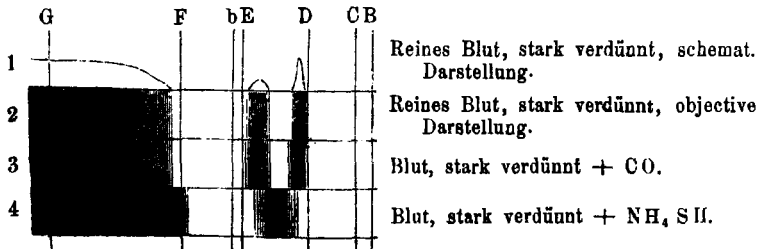
¹⁾ Dabei möchten wir erwähnen, dass wir das Pseudopurpurin, diesen bisher nur oberflächlich gekannten Körper, etwas näher untersuchen wollen. Da Hr. Rosenstiehl uns brieflich mittheilt, dass seine Untersuchungen über die rothen Krappfarbstoffe abgeschlossen sind. Ebenso möchten wir uns das Recht reserviren, das Alizarin und Purpurin und deren Isomere in Bezug auf ihre Carbonsäuren zu studiren, da wir zuerst die Existenz solcher Körper in dieser Reihe gezeigt haben.

²⁾ Stenhouse, Lieb. Annal. 130, 331.

Man hat das Verhalten des Kohlenoxydhämoglobins schon lange benutzt, um Vergiftungen durch CO zu constatiren. Der ganz nahe liegende Gedanke aber, mittelst Blut CO in Zimmerluft u. s. w. nachzuweisen, scheint noch nicht eines praktischen Versuches für würdig erachtet worden zu sein.

Er ist auch nicht einwandfrei mit Rücksicht auf die Beobachtungen von Liman, welcher nachwies, dass Kohlenoxydhämoglobin durch langes Schütteln mit sehr viel Luft wieder in Sauerstoffhämoglobin übergeführt und dadurch die CO-Reaction vernichtet wird (Chem. Centralbl. 1876, 389). Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben jedoch, dass der Nachweis von kleinen Mengen CO mittelst Blut in atmosphärischer Luft trotz der Gegenwart von O sehr gut gelingt und dass dieses Verfahren an Sicherheit, Einfachheit und Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig lässt.

Will man die Luft irgend eines Zimmers auf CO untersuchen, so entleert man in dem Zimmer eine mit Wasser gefüllte Flasche von etwa 100 Cc. Inhalt und giesst 2—3 Cc. eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes hinein, welches eben nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die bekannten Absorptionsstreifen im Spectroskop bei Reagenzglasdicke (1.8—2 Ctm.) deutlich zeigt (s. Fig. 1 u. 2). Schüttelt man diese Lösung mit der Luft nur 1 Minute, so tritt bei CO-Gehalt die bekannte Wirkung desselben schon an der Farbenänderung des Blutes hervor. Dasselbe erscheint mehr rosa, die Absorptionsstreifen sind ein wenig blasser, verwaschener und ein wenig mehr nach links gerückt als bei reinem Blut (vgl. Fig. 2 und 3). Schon daran kann ein geübter Spectroskopist die Gegenwart des CO erkennen.



Weniger Geübte können sich aber sofort Gewissheit verschaffen durch Zusatz von 3—4 Tropfen starken Schwefelammoniums, welches in CO-freiem Blut bekanntlich die beiden Streifen (Fig. 1) verschwinden macht und dafür einen breiten verwaschenen Schatten erzeugt (Fig. 4)¹⁾, während die Streifen des mit CO geschwängerten Blutes durch NH₄ SH bekanntlich ungeändert bleiben.

¹⁾ Mit Rücksicht darauf, dass vielen Chemikern die bereits publicirten Blut-spectren von Stockes u. s. w. nicht zur Disposition stehen, gebe ich hier die möglichst treue Darstellung derselben, wie sie im Taschenspectroskop (welches ich stets

Um die Empfindlichkeit dieser Reaction zu prüfen, stellte ich ein Gemenge von CO und CO₂ in bekannter Weise mit Oxalsäure und Schwefelsäure dar und benutzte es, ohne die Kohlensäure abzuscheiden, mit Rücksicht darauf, dass Kohlensäure in allen Fällen gegenwärtig ist, wenn es sich um den Nachweis von Kohlenoxydgas in Zimmerluft handelt. 1 Cc. dieses Gasgemenges wurde in einem graduirten Cylinder mit 60 Cc. atmosphärischer Luft verdünnt und mit ca. 2 Cc. des oben erwähnten sehr verdünnten Blutes 2 Minuten geschüttelt. Es gab alsdann die oben beschriebene CO-Reactiön in ganz ausgezeichneter Weise, so dass selbst für den Ungeübten eine Täuschung nicht leicht möglich war. Demnach sind 0.8 Volumprocent CO in atmosphärischer Luft mit der grössten Leichtigkeit wahrnehmbar.

Bei einem Gehalt von 0.4 Volumprocent CO in atmosphärischer Luft verrieth sich für den Geübten der CO-Gehalt durch Schütteln von 60 Cc. der Luft mit sehr verdünntem Blut ebenfalls. Ganz unzweideutig trat aber die Reaction hervor beim Schütteln einer grossen Menge Luft. (500 Cc.) mit ca. 3 Cc. verdünnten Blutes, so dass man 0.4 Volumprocente des gefährlichen Gases ganz sicher mittelst Blut nachweisen kann.

Das zu der Reaction nöthige Blut ¹⁾ (ein kleines Tröpfchen genügt) kann der Experimentator in Ermangelung von Thierblut seinem eigenen Körper entnehmen. Schwefelammonium findet sich in jedem Laboratorium, ein Taschenspectroskop nebst Reagensglas genügt zur Beobachtung, somit dürfte es kaum ein einfacheres Mittel geben zum Nachweis von CO als das genannte.

Macht man bei Ausführung der Versuche Parallelversuche mit reinem CO-freiem Blut in angegebener Verdünnung, so ist man vor jeglicher Täuschung sicher. Ist der Gehalt an CO in irgend einem Gase grösser als 1 pCt., so beobachtet man die Reactionen auch bei stärker gefärbtem Blut. Ist die Menge des CO nicht genügend, alles gegenwärtige Hämoglobin in CO-Hämoglobin umzuwandeln, so erhält man die Reactionen des CO-Hämoglobins und Oxyhämoglobins neben einander. Eben deshalb empfiehlt es sich, zuerst sehr verdünntes Blut wie oben angegeben zu verwenden. In wie weit man aus der nach Vierordt's Methode bestimmbaren Absorptionsänderung einer gegebenen Blutmenge durch Schütteln mit einer gegebenen Menge CO-haltiger Luft das CO quantitativ bestimmen kann, müssen weitere Versuche lehren.

bei diesen Versuchen benutze) erscheinen. Weitere Details enthält meine demnächst bei C. Beck in Nördlingen erscheinendes Handbuch der praktischen Spectralanalyse.

¹⁾ Ich habe acht Tage altes mit Salicylsäure conservirtes Blut mit gutem Erfolge benutzt.

Sicherlich lässt sich die Empfindlichkeit der Reaction noch weiter treiben, wenn der Sauerstoff entfernt wird, der nach Limann's Versuchen zu urtheilen die Empfindlichkeit der Reaction in etwas beeinträchtigen mag.

Im Tabaksrauch und im Leuchtgas war CO mit Hilfe derselben mit leichter Mühe nachzuweisen.

Berlin, im April 1877.

201. E. Nöltig und J. Boas Boasson: Ueber Monomethylanilin.
(Eingegangen am 16. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Kern ¹⁾ giebt an, er habe weder aus Methylalkohol und salzsaurem Anilin, noch aus Jodmethyl und Anilin Monomethylanilin erhalten können; auch Hepp ²⁾ konnte nach letzterer Methode das Monomethylanilin nicht darstellen. Diese Thatsachen sind überraschend und stehen mit früheren Beobachtungen von Hofmann ³⁾, Girard und de Laire ⁴⁾ und Anderen nicht in Einklang. Wir haben deshalb die bezüglichen Versuche wieder aufgenommen und konnten in der That die Bildung reichlicher Mengen von Monomethylanilin in den beiden oben erwähnten Reactionen nachweisen.

Um das secundäre Amin aus dem Reactionsproduct, das gleichzeitig unverändertes Anilin und Dimethylanilin enthält, abzuscheiden, bedienten wir uns mit Vortheil der salpetrigen Säure, resp. des salpetrigsauren Natrons, das wir auf eine nicht zu concentrirte saure und gut abgekühlte Lösung der Basen einwirken liessen ⁵⁾. Anilin wird dadurch in Diazobenzolchlorid, Dimethylanilin in salzsaures Nitrosodimethylanilin übergeführt, die in Lösung bleiben, während das sich gleichzeitig bildende Methylphenylnitrosamin als gelbes Oel abgeschieden wird und der Flüssigkeit durch Aether entzogen werden kann. Durch Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure, Eisen und Essigsäure) erhält man aus dem Nitrosamin leicht und mit quantitativer Ausbeute das Monomethylanilin. Dasselbe löste sich absolut klar in Schwefelsäure, ging fast vollständig bei 190—192° über, gab mit Chloracetyl das von Hofmann und Hepp beschriebene Acetylderivat und in saurer Lösung mit salpetrigsaurem Natron das Nitrosamin. Das Platindoppelsalz aus der salzsauren Lösung mit PtCl₄ herausgefällt, ergab ohne weitere Reinigung bei der Analyse die richtigen Zahlen.

¹⁾ Diese Berichte VIII, S. 771 und X, S. 195.

²⁾ Diese Berichte X, S. 327.

³⁾ Diese Berichte V, S. 720 u. VII, S. 523; Liebig's Annalen LXXIV, S. 117.

⁴⁾ Traité des matières colorantes.

⁵⁾ Vergleiche Fischer, diese Berichte VIII, S. 1641.