

die bei 168° unzersetzt schmelzen, sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Chloroform lösen.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}O_2N_2S$
	I.	II.	
S	12.70	13.10	12.90 pCt.

Das salzsaure Salz der Basis krystallisirt wasserfrei und entspricht der Formel  $C_6H_5SO_2NHC_6H_4NH_2 \cdot HCl$ ; aus einer nicht zu concentrirten, wässrigen Lösung scheidet es sich in grossen, derben Krystallen ab.

	Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{13}O_2N_2S Cl$
	I.	II.	
Cl	12.52		12.48 pCt.
N	9.96		9.84 »

Benzolsulfometamidoparatoluid,  $C_6H_5SC_6H_4NH_2$ .

Kocht man Benzolsulfmetanitrotoluid mit Zinn und Salzsäure, so tritt bald Lösung der Nitroverbindung ein, man setzt jedoch das Erwärmen zweckmässig noch 3—4 Stunden fort, dampft ein und entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das in Lösung befindliche salzsaure Salz der Basis fällt, obwohl es leicht löslich ist, fast quantitativ mit dem Schwefelzinn nieder, man muss daher letzteres mit schwach angesäuertem Wasser in der Wärme extrahiren; aus dem Auszuge fällt Sodalösung das Benzolsulfmetamidoparatoluid in schneeweissen Flocken aus, welche in einem Ueberschuss des Fällungsmittels kaum löslich sind. Zur Reinigung krystallisirt man aus verdünntem Alkohol um und erhält die Verbindung in langen, farblosen Nadeln, die bei 146.5° schmelzen; dieselben lösen sich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_{13}H_{14}O_2N_2S$
	I.	II.	
N	10.66	10.71	10.69 pCt.
S		12.18	12.21 »

### 111. Br. Radziszewski: Zur Theorie der Phosphorescenzerscheinungen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In meiner Arbeit über die Phosphorescenz organischer und organisirter Körper<sup>1)</sup> gelangte ich zu dem Resultate, dass verschiedene organische Körper alsdann leuchten, wenn sie sich in alkalischer Reaction mit aktivem Sauerstoff verbinden. Alle Körper, die ich auf ihr Leuchtungsvermögen prüfte und deren Menge einige Hundert über-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 203, 305.

trifft, lassen sich in zwei Gruppen theilen: 1) auf solche, die auf Zusatz von Alkalien alsdann leuchten, wenn sie aktiven Sauerstoff, der unter Einfluss irgend eines Erregers, z. B. Sonnenlicht, in ihnen gebildet wird, schon enthalten, und 2) auf solche, welche auf Zusatz von Alkalien aktiven Sauerstoff selbst bilden und sich mit ihm verbindend phosphoresciren. Zur ersten Gruppe gehören verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie die aromatischen, die Terpene u. s. w. Einige dieser Körper leuchten schon, wenn man sie genau mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{MgO}$ , Kalkmilch, concentrirter, wässriger  $\text{KOH}$ -Lösung,  $\text{NaOH}$ - und selbst  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lösung neutralisirt. Besonders schön leuchten sie mit trockenem  $\text{NaHO}$  oder  $\text{KHO}$  erwärmt, wie es meine mit Bernstein-, Calmus-, Dill- und anderen Oelen ausgeführten Versuche beweisen.

Zur zweiten Gruppe hingegen gehören verschiedene Aldehyde, hauptsächlich polymerisirte, ihre Ammoniumverbindungen, weiterhin Hydrobenzamid, Lophin, Anisidin, Furfurin und viele andere analoge Körper. Kurz, es gehören hierher entweder Aldehyde oder solche Körper, die mit Alkalien behandelt Aldehyde regeneriren, was ich auch für Lophin vor einiger Zeit bewiesen<sup>1)</sup>. Allein diese Körper leuchten nicht in wässrigen Lösungen, selbst dann nicht, wenn sie in Wasser leicht löslich sind — man muss hier durchaus nur mit alkoholischen Alkalilösungen operiren. — Diese Thatsache lenkte schon früher meine Aufmerksamkeit auf sich, ich hob dieselbe jedoch nicht eher hervor, als bis meine Untersuchungen mit Lophin bewiesen haben, dass auch diese Verbindung unter Einfluss von  $\text{KHO}$  bei Luftabschluss Wasserelemente anzieht und sich in Benzoesäure und Bittermandelöl resp. Benzylalkohol verwandelt. Will man sich diese Thatsache erklären, so muss man nur den Umstand nicht ausser Acht lassen, dass wässrige  $\text{KOH}$ -Lösungen mit Aldehyden vornehmlich harzartige Substanzen, alkoholische aber, wie es Cannizzaro hauptsächlich für aromatische Aldehyde gezeigt hat, Salze der entsprechenden Säuren und Alkohole von der allgemeinen Formel  $2\text{R} \cdot \text{COH} + \text{KOH} = \text{R} \cdot \text{CO}_2\text{K} + \text{R} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$  liefern.

Die Wirkung ist somit zweierlei, nämlich sowohl oxydirend wie auch reducirend, und zerfällt also der Process in zwei Phasen:

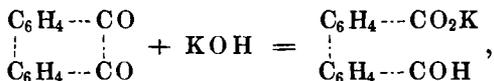


Wenn aber der bei a) freiwerdende Wasserstoff mit atmosphärischem Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) zusammentritt, so verwandelt er den letzteren in die aktive Modification, und nun findet der chemische, die Phosphorescenz hervorrufende Process statt. Ob dieses Aktivwerden des Sauerstoffs auf einmal nach der Hoppe-Seyler'schen Formel  $\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{O}$

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1493.

stattfindet oder ob zuerst  $\text{H}_2\text{O}_2$  entsteht, ist für den chemischen Akt der Phosphoreszenzerscheinungen ganz gleichgültig, denn auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  muss zuerst Sauerstoff eliminiren, wenn die Oxydation des Aldehydes stattfinden soll.

In meinem über das Leuchten der Fette, wie Oliven- und Mandelöl, Leberthran u. dergl. veröffentlichten Aufsätze habe ich schon früher gezeigt, dass im Augenblicke, in welchem diese Körper auch unter kräftigem Schütteln nicht mehr leuchten, es vollkommen genügt, einige Tropfen  $\text{H}_2\text{O}_2$  zuzusetzen, um die Phosphorescenz von Neuem hervorzurufen. Zu derselben Kategorie, zu welcher das Leuchten der Aldehyde gehört, gehört auch die Wahrnehmung meines gewesenen Schülers Br. Lachowicz<sup>1)</sup>, betreffend das Leuchten des Phenanthrachinons in alkoholischer KOH-Lösung. Auch hier entsteht unstreitbar in erster Linie ein aldehydartiger Körper:



der sich alsdann wie Aldehyde überhaupt verhält.

Es ist höchst wahrscheinlich, dass Fette, die Glyceride der Säuren  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  enthalten, in derselben Weise den Sauerstoff aktiviren. Es ist bekannt, dass Ricinusölsäure<sup>2)</sup> verhältnissmässig sehr leicht Oenanthylaldehyd liefert; nun aber geben die Säuren der allgemeinen Formel  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  mit KOH Salze zweier verschiedenen Säuren, wobei  $\text{H}_2$  frei wird. Es ist möglich, dass unter Einfluss einer alkoholischen KOH-Lösung diese Säuren unter Anziehung von Wasserelementen schon in niederer Temperatur Salze der Fettsäuren und Aldehyde liefern, wie es z. B. bei Oelsäure sein könnte:  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}$ .

Der so entstehende Aldehyd unterliegt sozusagen *in statu nascendi* weiterer Einwirkung der Alkalien, wie ich es schon oben hervorgehoben habe. Ob man diese Weise des Aktivwerdens von Sauerstoff mit dem Entstehen des aktiven Sauerstoffs in lebenden Organismen immer identificiren kann, dies könnte ich zwar nicht positiv behaupten; doch glaube ich, dass solche Vorgänge in lebenden Organismen wirklich stattfinden, denn in ihnen sind Körper aldehydartiger Natur, Fette u. s. w., wie auch alkalische Körper, die ebenso wie KOH wirken, vorhanden, und dieses Letztere wird wohl auch in anderen Medien ebenso wie in alkoholischer Lösung einwirken können.

Die Frage aber bleibt noch immer offen, ob das Aktivwerden des Sauerstoffs mittelst  $\text{H}_2$  die einzige oder wenigstens hauptsächlichste

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 330.

<sup>2)</sup> F. Krafft. Diese Berichte X, 2034.

Weise des Aktivwerdens von Sauerstoff in den Organismen ist? Auf Grund *ad hoc* ausgeführter Versuche antwortet Nencki auf diese Frage verneinend<sup>1)</sup> und O. Schmiedeberg<sup>2)</sup> stellt eine neue Hypothese der physiologischen Verbrennung auf, die im Allgemeinen die Annahme des Entstehens des aktiven Sauerstoffs in den Organismen als unnöthig ansieht und dafür den Einfluss der Gewebe auf die sich oxydirenden Körper hervorhebt. Aus Schmiedeberg's Versuchen erhellt, dass in den Geweben die Oxydation bei Weitem rascher als ausserhalb ihrer vorgeht. Dies ist eine unbestrittene Thatsache. Allein, ich erlaube mir hierbei zu bemerken: 1) Giebt man in ein enges Probirröhrchen eine leuchtende Lophinlösung, so leuchtet sie am stärksten an den Stellen, an welchen sie mit dem Glase in Berührung kommt, und hier ist auch die Oxydation am stärksten. Ich bin nun der Meinung, dass das Ansammeln von Gasen und somit auch von Sauerstoff auf der Oberfläche fester Körper, was in Capillarröhren noch stärker statt hat, günstig auf die Schnelligkeit der Oxydation einwirkt. 2) Bei Berührung von Flüssigkeiten in sehr dünnen Oeffnungen, Spalten u. dergl. entstehen elektrocapillare Strömungen. Ich erinnere nur an die Versuche Becquerel's, der nachgewiesen, dass  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{CuSO}_4$  beim Zusammentreffen in sehr engen Spalten nicht  $\text{CuS}$ , wohl aber metallisches Kupfer liefern<sup>3)</sup>.

Ob nun aufgelöster oder nur schwach gebundener Sauerstoff beim Passiren durch enge Spalten, Capillargefässe u. s. w. unter Einfluss des entstehenden elektrocapillaren Stromes nicht in die aktive Modification übergeht, das können erst weitere Versuche nachweisen.

Einige von den oben berührten Fragen, hauptsächlich die Phosphorescenz direkt angehenden, studirte ich an lebenden Organismen. Während meines Aufenthaltes in Neapel im Frühjahre 1881 war ich im Stande, Dank der Freundlichkeit des im Dorn'schen Institute beschäftigten Hrn. Dr. Paul Mayer, einige hundert Exemplare *Pelagia noctiluca*, *Beroe ovatus* u. dergl. zu untersuchen.

Meine sowohl an Ort und Stelle, als auch später in meinem hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuche ergaben kurz gefasst folgendes Resultat. Dass alle untersuchten Thiere alkalisch reagirten, brauche ich wohl nicht zu erwähnen, allein die Base, welche diese Alkalität in diesen Thieren bewirkt, konnte ich nicht isoliren. Aus den entsprechend gereinigten alkoholischen Auszügen von *Pelagia noctiluca* gelang es mir ein einziges Mal vermittelst Goldchlorid einen Niederschlag zu erhalten, jedoch dieser zersetzte sich beim Umkrystallisiren gänzlich. Was den in *Pelagia noctiluca* leuchtenden Körper

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. (2) XXIII, 27.

<sup>2)</sup> Arch. f. experim. Patholog. XIV, 288 und 379.

<sup>3)</sup> Des forces phys.-chimiques. Paris 1878, pag. 189.

anbetrifft, so unterliegt es keinem Zweifel, dass er ein Fett ist. Den Rest nach dem Abdampfen von 180 St. *Pelagia nocticula* extrahirte ich mit Aether und bekam einen Körper von folgenden Eigenschaften. Er ist ein dickflüssiges, schwach gelbes, neutrales Liquidum, das Alkalien leicht verseifen. Unter dem Exsiccator längere Zeit aufbewahrt, wird es härter und nimmt fast die Consistenz von Butter an. In Alkohol schwer, leicht in Aether, aber in Wasser vollkommen unlöslich. Mit Neurin oder KOH vermischt leuchtet dieses Fett sehr hübsch, jedoch nur beim Umschütteln — blitzartig. Ganz ebenso verhalten sich lebendige Exemplare von *Pelagia noctiluca*. In der Lasurgrotte auf der Insel Capri sah ich deren zu Tausenden auf der Meeresoberfläche schwimmen, allein der Ruhe überlassen leuchteten sie nicht, aber nachdem man sie gereizt, am Besten von einer auf die andere Hand geworfen hat, wobei sie blitzartig leuchteten und ebenso starkes und gleich gefärbtes Licht gaben, als das von mir aus ihnen abgechiedene Fett.

Schliesslich bediente ich mich ausgebrannter mit Jodkalium und Stärkekleister, Guajaktinktur u. dgl. imprägnirter Gips- und Thonplatten, um die Anwesenheit des aktiven Sauerstoffs zu beweisen. Zu dem Zwecke legte ich, nachdem Panceri gezeigt hat, dass die Epithelialzellen der Sitz des Leuchtens sind — auf die erwähnten Platten entweder das ganze Thier mit der leuchtenden Seite oder die möglichst schnell abpräparirte äussere Schichte desselben und erhielt in sämmtlichen Fällen bejahende Resultate. Nur muss ich hervorheben, dass die bekannten Färbungen am stärksten auf der Grenze der Berührungsfläche des thierischen Körpers und ausserhalb dieser auftraten und dass diese Färbungen an den Stellen der Platte, welche der Körper des *Pelagia noctiluca* direkt berührte, nur schwach sichtbar waren.

Lemberg in Gal. Chemisches Universitäts-Laboratorium.

7. März 1883.

## 112. Eugen Borgmann: Zur Frage über den Schwefelsäuregehalt der Sherryweine.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es ist vielfach die Ansicht verbreitet, dass die weissen südländischen Weine nicht gegipst würden und wird ein etwas hoher Gehalt an Schwefelsäure auf die Beschaffenheit des Bodens zurückgeführt, auf welchem der betreffende Wein gewachsen ist.

Ich gelangte nun in den Besitz von Weinbergserde von dem Distrikte stammend, woselbst die besten Sherryweine erzeugt werden und habe ich diese Erde analysirt und folgende Resultate erhalten: