

leicht durch Ueberleitung von Fluorsilicium über Anilin zu erhalten und durch Sublimation zu reinigen.

Die Formel  $(C_6H_5NH_2)_3(SiFl_4)_2$  wurde durch folgende Analysen festgestellt:

	Berechnet	Gefunden		
Silicium	11.50	11.75	11.75	— pCt.
Fluor	31.24	31.94	31.33	31.17 »

Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver, sublimirt ohne zu schmelzen, ist in Aether, Benzol und Ligroïn unlöslich; mit Wasser oder Alkohol bildet es kieselfluorwasserstoffsaures Anilin. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt Aethylbromid nicht ein, wenn jedoch die beiden Substanzen zusammen eingeschmolzen und im Wasserbade erhitzt werden, bildet sich viel Anilinhydrobromat, die Natur des zweiten Reactionsproductes haben wir noch nicht festgestellt.

Para- und Orthotoluidin, mit Fluorsilicium behandelt, liefern auch Substanzen, die der aus dem Anilin ganz analog sind; auch reagirt Fluorsilicium auf Diphenylamin und Dibenzylamin, aber, wie es scheint, in anderer Weise als auf Anilin. Andererseits sind Dimethylanilin und Chinolin ohne Einwirkung auf Fluorsilicium, selbst bei ihrem Siedepunkte, geblieben; doch sollen diese Versuche unter verschiedenen Bedingungen wiederholt werden.

Wir beabsichtigen das Studium der Einwirkung des Fluorsiliciums auf diese Basen weiter zu verfolgen und unsere Untersuchungen auch auf andere organische Verbindungen auszudehnen. Versuche mit Phenol sind schon angestellt worden.

Harward Universität Cambridge, U.S.A., im December 1886.

### 669. C. Wurster: Ueber einige empfindliche Reagentien zum Nachweise minimaler Mengen activen Sauerstoffs.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Jedem, der sich mit dem Nachweis des activen Sauerstoffs beschäftigt hat, ist es zur Gewissheit geworden, dass die Reagentien die wir besitzen um activen Sauerstoff oder dessen Anwesenheit in der Dauerform von Ozon, Wasserstoffsperoxyd oder höheren Oxyden, nachzuweisen, nicht ausreichend sind, denn in vielen Fällen sind wir in der Lage durch unser Geruchsorgan die Anwesenheit des Ozons,

des Chlors, der Untersalpetersäure schon auf das Bestimmteste zu erkennen, wenn unsere chemischen Mittel noch keinerlei Reaction anzeigen.

Im Laufe meiner Studien über den Einfluss des natürlichen Klimas und des künstlichen Klimas von Wohnung und Kleidung auf die Blutbewegung, und bei der Feststellung der Umstände, unter denen die Haut plötzlichen Temperaturunterschieden von 40° und 60° — 70 Grade Celsius ausgesetzt werden kann ohne dass nachtheilige Folgen sich zeigen, trat das Bedürfniss an mich heran, die Blutverhältnisse der Haut näher charakterisiren zu können. Verschiedene Beobachtungen machten es mir seit Jahren sehr wahrscheinlich, dass in der Haut noch starke Oxydationsprocesse vor sich gehen, dass besonders gewissen Haut- und Körpersecreten noch stark oxydirende Eigenschaften zukommen.

Meine Versuche mit den gewöhnlichen Ozonpapieren das Ozon, oder Wasserstoffsperoxyd auf der Haut nachzuweisen, schlugen fehl und ich sah mich deshalb nach andern Mitteln um, welche mir gestatten würden den activen Sauerstoff der Luft in kurzer Zeit, und nicht erst im Verlaufe von Stunden und Tagen nachzuweisen, sowie auch mit einem empfindlichen Reagens vielleicht der Frage der Activirung des Sauerstoffs im Thierkörper näher zu treten zu können.

Es handelte sich darum, einen Körper zu finden, welcher von gewöhnlichem Sauerstoff nicht verändert, nur durch activen Sauerstoff etwa gefärbt würde. Unter der reichen Auswahl, die mir zu Gebote stand, wählte ich das Tetramethylparaphenylendiamin, hauptsächlich aus dem Grunde weil alle Reactionen bei diesem Körper klar, quantitativ verlaufen, und mir die Base in ihrem Verhalten so genau bekannt ist. Vor circa 7 Jahren<sup>1)</sup> liess ich in Prof. von Baeyer's Laboratorium die Methyl- als auch das Tetramethylparaphenylendiamin zeichnen sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln in Farbstoffe übergehen, und durch die Widerstandsfähigkeit gegen alle andern Einflüsse, ausser gegen den activen Sauerstoff.

Die Körper sind unzersetzt destillirbar, werden weder durch Säuren, noch Alkalien, noch Reductionsmittel verändert, lassen sich aus der concentrirten alkalischen Lösung mit Aether ausschütteln, und so in den geringsten Mengen wieder gewinnen, sind auch in fester Form ziemlich haltbar. Die Versuche sind mit Präparaten angestellt, die aus dem Jahre 1879 und 1880 stammen; hingegen verändern sich die Basen im unreinen Zustande oder in Lösung rasch. Ich besitze mit dem Tetramethylparaphenylendiamin gefärbte Papiere, welche seit

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 522, 1803, 1807, 2071.

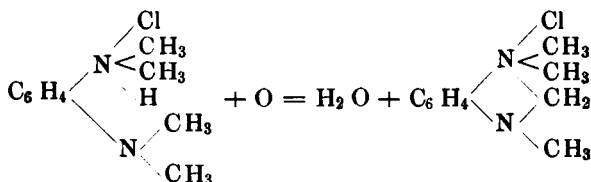
anderthalb Jahren nur in Papier eingewickelt aufbewahrt wurden und heute noch brauchbar sind, wohl der beste Beweis, dass gewöhnlicher Sauerstoff die Farbbasen nicht verändert.

Beide Verbindungen, sowohl das Tetramethylparaphenyldiamin als auch das Di-Derivat scheinen geeignet zu sein die Frage der Activirung des Sauerstoffs näher zu ergründen als dies bis jetzt der Fall war, ebenso sind die gefärbten Papiere im Stande, durch Entfärbung in essigsaurer Lösung, in Folge der Reduction zu der ursprünglichen Base, einen Reductionsprocess anzuzeigen.

Während das Dimethylparaphenyldiamin für das Studium der Oxydation und Reduction im Thier- und Pflanzenkörper geeignet erscheint, gelang es mir mit dem noch empfindlicheren Tetramethylparaphenyldiamin ein Reagenspapier herzustellen, welches die geringste Spur activen Sauerstoffs im freien Zustande oder in Verbindungen nachzuweisen gestattet. Beide Reagentien dürften auch für die chemische Analyse schätzbare Hilfsmittel werden.

Das Tetramethylparaphenyldiamin geht in neutraler oder essigsaurer Lösung durch alle Oxydationsmittel in entsprechender Verdünnung in einen intensiv blauvioletten Farbstoff über, bei weiterer Oxydation geht die Farbe durch rothviolett in roth über, bei noch weiterer Oxydation entsteht eine farblose Verbindung, die nicht mehr farbstoffbildend und nicht leicht zu charakterisiren ist.

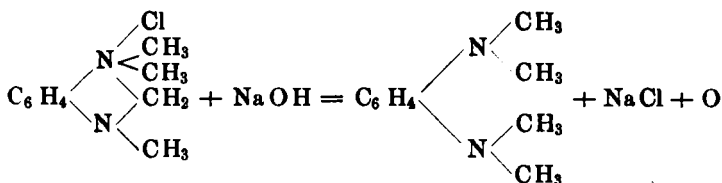
Ich habe in Gemeinschaft mit Dr. Schobig diese Reactionen genau verfolgt. Unsere Analysen führten uns zur Ueberzeugung, dass die Farbstoffbildung bedingt werde durch Verlust von zwei Wasserstoffatomen unter Bildung einer inneren Condensation im Molekül, zwischen einer Methyl- und einer Stickstoffgruppe, und ich stellte deshalb für den blauvioletten Farbstoff folgende Constitutionsformel auf:



Salzsaures Tetramethylparaphenyldiamin.

Blauvioletter Farbstoff.

Durch einfache Reduction, die schon theilweise durch Kochen mit Alkohol bedingt wird, geht der Farbstoff in die ursprüngliche Base zurück, dasselbe geschieht durch Einwirkung von Alkalien, wobei ein Theil der Base weiter oxydirt wird, da der Farbstoff selbst wie ein Hyperoxyd wirkt, wenn die Stickstoff-Kohlenstoffbindung durch Alkalien gesprengt wird.



Blauvioletter Farbstoff.

Tetramethylparaphenylendiamin.

Activer  
Sauerstoff.

Der Farbstoff ist nur in Verbindung mit einer Säure als Salz existenzfähig. Saure kohlensaure Alkalien verhindern die Farbstoffbildung nicht, wohl aber einfach kohlensaure Alkalien in concentrirtem Zustande. Während die Bildung des blauvioletten Farbstoffs einer einfachen Condensation im Molekül entspricht, bewirkt durch 1 Atom Sauerstoff oder 2 Atome Chlor unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen, so geht die weitere Oxydation in die farblose Verbindung unter Verbrauch von 6 Sauerstoffatomen vor sich, wobei, wie es scheint, zwei Methylgruppen abgespalten werden. Es ist Dr. Schobig und mir gelungen, die Abspaltung der einen Methylgruppe mit Bestimmtheit nachzuweisen durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base, wobei wir die Bildung des Trimethylparaphenylendiamins beobachteten, welches wir auf diese Art und Weise gewannen und untersuchten. Das Trimethylparaphenylendiamin giebt mit Oxydationsmitteln einen rothvioletten Farbstoff und geht bei weiterer Oxydation in die farblose Verbindung über.

Während die weitere Oxydation zu der farblosen Verbindung in essigsaurer und schwefelsaurer Lösung nur langsam erfolgt, der blauviolette Farbstoff beständig ist, so geht in salzsaurer und salpetersaurer Lösung die weitere Oxydation äusserst rasch vor sich, oder es entsteht direct die farblose Verbindung, ohne dass die violetten Farbstoffe vorher sich bilden. Noch rascher geschieht diese Entfärbung durch salpetrige Säure in saurer Lösung.

Das Tetramethylparaphenylendiamin, besonders in Form eines Reagenspapieres, bildet ein sehr empfindliches Reagens auf activen Sauerstoff oder Körper, welche activen Sauerstoff zu entwickeln oder Sauerstoff zu activiren im Stande sind.

Die Reaction ist so empfindlich, dass die Hoffnung Schoenbein's, bei jeder Oxydation activen Sauerstoff nachweisen zu können, sich zu erfüllen scheint.

Es gelingt nicht nur die Anwesenheit activen Sauerstoffs in der Luft, in der Nähe von Flammen, in den Pflanzensäften zu zeigen, sondern sogar auf der menschlichen Haut activen Sauerstoff nachzuweisen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Herr Dr. Theodor Schuchardt in Görlitz war so freundlich, sich der mühevollen Darstellung des Tetramethylparaphenylendiamins zu unterziehen und wird die Reagenspapiere in den Handel bringen.

Da alle Oxydationsmittel das Papier blauviolett färben, bei weiterer Oxydation entfärben, so kann mein Reagens nicht zur Unterscheidung der einzelnen activen Sauerstoffformen dienen, sondern nur dazu, das Vorhandensein von freier chemischer Energie, welche das Sauerstoffmolekül zu trennen im Stande ist, da nachzuweisen, wo die alten Methoden dies nur langsam oder gar nicht thun. Die Hyperoxyde, auch das Silberoxyd auf das feuchte Papier gebracht, färben dasselbe violett; so z. B. die Mennige  $Pb_3O_4$  färbt das Papier violett durch das eine active Sauerstoffatom, während  $PbO$  keine Farbenreaction giebt.

Das Kupfersulfat in neutraler und schwachsaurer Lösung wird gewöhnlich nicht zu den Oxydationsmitteln gerechnet, obwohl die Praxis die oxydirenden Eigenschaften des Kupfervitriols in der Kupfer Kupfervitriolkeete u. A. längst benutzt hat und obwohl das Methylviolett während Jahrzehnten durch die oxydirende Wirkung der Kupfersalze in Form von Kupfervitriol, Kochsalz, Sand und heisser Luft beinahe ausschliesslich gewonnen wurde. Das Dimethylanilin wurde also in das Methylviolett übergeführt, durch die Kupfersalze allein, wie dies jetzt nach Wichler's Verfahren das Chlorkohlenoxyd thut. Es lässt sich diese condensirende Oxydation bei dem Tetramethylparaphenyldiamin mittelst einer Lösung von Kupfervitriol, oder mittelst des trockenen Pulvers des Kupfersulfats sofort nachweisen durch die intensive Farbstoffbildung.

Die geringe Menge Sauerstoff, welches der belichtete Aether beim Verdampfen auf Papier activirt, genügt oft das Papier intensiv violett zu färben, oder weiter zu oxydiren. Aber auch die porösen Körper und Körper mit grosser Oberfläche, Platinschwamm, Holzkohle, viele pulverförmige Körper, in welchen wir bisher den Sauerstoff als Molekül vorhanden annahmen, färben das Papier oder entfärben es durch weitergehende Oxydation.

Wenn wir nun auch mit Graham annehmen, dass wir den auf der Oberfläche condensirten Sauerstoff im flüssigen Zustande vor uns haben, so müssen die Sauerstoffatome im Molekül doch schon so gelockert sein, dass der geringste Anstoss genügt, dieselben Oxydationen voll ausführen zu lassen, wie der active Sauerstoff. Auch der in Flüssigkeiten gelöste Sauerstoff scheint die Sauerstoffatome schon in sehr labilem Zustande zu enthalten, so dass directe Sonnenstrahlen, das diffuse Licht, ja vielleicht die Wärme, als solche bei Zimmertemperatur, schon genügt bei Gegenwart leicht oxydabler Körper, wie die methylirten Phenyldiamine sind, die Sauerstoffatome zu spalten, zu activiren. Die relative Unveränderlichkeit des Tetramethylparaphenyldiaminpapieres im trockenen Zustande gegenüber dem Verhalten im feuchten Zustande oder der Basen in Lösung, zwingt mich unbedingt zu dieser Annahme.

Die Aldehyde, ätherischen Oele, einzelne Alkohole, das Aceton färben das Papier. Eigenthümlicherweise thun dies auch die meisten Körper, die wir als Desinfectionsmittel benutzen, wenigstens im Sonnenlichte, anfangend mit dem Kochsalz, dem Zucker, der Kolzkohle, bis zum Aetzsublimat.

Das schwach mit Wasserstoff geladene Palladium färbt das Tetramethylparaphenylendiaminpapier oft in wenigen Minuten bei Luftzutritt tief violett, ebenso wirken gewisse thierische Zellen, das Chlorophyll, einzelne Fermente und die Querschnitte frischer Muskeln, besonders der Froschmuskeln.

Weder das Blut, noch das Blutplasma färben das Papier, erst im Momente der Gerinnung oder des Zerfalls der rothen Blutkörperchen findet die Oxydation statt.

Sehr interessant ist das Verhalten der methylirten Diamine im Thierkörper, wie dies aus der im Verein mit Dr. G a d im hiesigen physiologischen Institut begonnenen Untersuchung hervorgeht, da durch die Farbstoffbildung durch die weitere Oxydation, oder wie im Blute, durch die noch unverändert vorhandenen Farbstoffbasen nachgewiesen werden kann, wo eine einfache Reduction, eine der Condensation entsprechende Farbstoffbildung oder eine durch Spaltung bedingte weitere Oxydation stattfindet.

Wir werden in kurzer Zeit im Stande sein, über das Verhalten der Basen im Thierkörper, zu berichten; vorerst möchte ich nur anführen, dass bei grossem Sauerstoffmangel der ganze Organismus nur reducirend wirkt, dass bei Sauerstoffüberfluss die Farbstoffe vollständig verbrannt werden, so lange der Körper gut genährt ist und Muskelcontractionen ausgeführt werden, oder noch möglich sind; dass die methylirten Derivate der Paraphenylendiamine jedoch in gewissen Geweben, speciell in manchen Muskeln, schon im Leben als Farbstoffe auftreten, wenn die Körpersäfte durch Hungern an Kohlenhydraten arm geworden sind, die Muskelbewegung gelähmt und die Blutcirculation dabei noch erhalten ist. Die Muskeln, welche nur die Farbbasen enthalten, färben sich an die Luft gebracht, rasch roth, violett und blauviolett; es verhält sich demnach das Muskelprotoplasma sehr ähnlich dem Palladiumwasserstoff in Hoppe-Seyler's Versuch, das Muskelprotoplasma obwohl selbst reducirend, oxydirt und zwar in der Ruhe zu dem Condensationsproduct, dem Farbstoff, oder verbrennt bei lebhafterem Stoffwechsel, besonders bei Muskelcontractionen und bei Anwesenheit von Sauerstoff die methylirten Derivate des Paraphenylendiamins namentlich das Dimethylparaphenylendiamin zu der farblosen Verbindung.

Die Pflanzensäfte wirken oxydirend oder reducirend auf meine Reagenspapiere, ebenso die Secrete des Thierkörpers. Der Harn wirkt in der Regel reducirend, der Speichel, der Schweiss oxydirend.

Ja die befeuchtete Haut reagirt ebenso, entweder, oxydirend, Farbstoff bildend, oder Methylgruppen abspaltend, weiter oxydirend, welches verschiedene Verhalten zwar schwer zu deuten, aber für die Kenntniss der Beziehung der Haut zum Gesamtorganismus, der Wärmeregulation von der grössten Bedeutung ist, und später ausführlich von mir behandelt wird.

Die Thatsache, dass die Körperelemente und die Körpersecrete oxydirend auf meine Reagentien einwirken, ist leicht nachzuweisen, doch lässt es sich nicht ohne Weiteres bestimmen, welche Sauerstoffform diese Oxydation bewirkt. Dass dies ein Jodbindenderkörper wie das Wasserstoffsperoxyd sein muss, geht schon aus der Thatsache hervor, dass Jodkaliumstärkepapiere auf der Haut nicht zum erbläuen gebracht werden können.

Die Fähigkeit des Speichels, Jodkaliumstärkepapier bei Zusatz von Säure zu bläuen, ist längst bekannt, und meistens auf salpetrige Säure bezogen worden. Ueberlegen wir uns, welche Sauerstoffverbindungen in den Pflanzen und den thierischen Säften die Oxydationen vollführen könnten, so ist die Zahl dieser Sauerstoffverbindungen, welche beständig genug sind, um in den Pflanzen und den thierischen Geweben, wenn auch nur auf kurze Zeit existenzfähig zu sein, nur eine geringe, reduciren sich nach unserem heutigen Wissen eigentlich auf zwei, das Wasserstoffsperoxyd, und die salpetrigsauren Salze.

Der gewöhnliche oder nur einfach aufgelöste Sauerstoff ist hierbei ausgeschlossen. Mit der Zeit, oder im Sonnenlichte wirkt der einfach gelöste Sauerstoff zwar auch langsam Farbstoff bildend, wie dies aus der Thatsache hervorgeht, dass nach stundenlangem Durchleiten von Luft oder Sauerstoff, durch eine Reihe von Flaschen, welche ein Salz des Tetramethylparaphenylendiamins gelöst enthalten, zwar die erste Flasche sich relativ dunkel färbt durch den in der Luft enthaltenen activen Sauerstoff, dass aber in den anderen Flaschen die Farbstoffbildung langsam vor sich geht, und die verschiedenen Flaschen in der Intensität der Färbung nahezu übereinstimmen, also höchstens so viel Farbstoff gebildet wird, als etwa Sauerstoff durch das Licht oder die mechanische Reibung beim Durchgehen der Gasblasen durch die Röhren und die Flüssigkeit activirt werden könnte.

Auf Ozon wurde von vielen Seiten sowohl im Pflanzen- als im Thierkörper gefahndet, gewöhnlich jedoch mit negativem Erfolge, es ist aber der Geruch des Ozons so intensiv, dass der Geruchsinn allein dasselbe erkennen würde, andererseits sind die oxydirenden Eigenschaften des Ozons noch so stark, dass dasselbe in den thierischen Säften sich kaum haltbar zeigen dürfte. Anders jedoch verhält es sich mit der zweiten Dauerform des activen Sauerstoffes, mit dem Wasserstoffsperoxyd, welches unter Umständen sich gerade da als haltbar erweist, wo man annehmen sollte, dass dasselbe rasch zerfallen würde.

Bekanntlich ist das reine Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung jahrelang haltbar, zersetzt sich jedoch durch die geringfügigsten Ursachen, Durchleiten von inactiven Gasen, Schütteln mit Luft, Berührung mit pulverförmigen Körpern, besonders aber rasch und plötzlich durch activen Sauerstoff als solchen oder in Form von Hyperoxyden. Auch in Lösungen der Alkalien zersetzt sich dasselbe rasch, unter Umständen wie sie Schoene genau definiert hat, so dass Hoppe-Seyler das Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in den alkalischen, thierischen Flüssigkeiten in Frage zieht. Die Berechtigung hierzu ist nur bedingt zuzugeben; in saurer Lösung zersetzt sich das Wasserstoffsperoxyd rasch, wenn Krystallkörper vorhanden sind, hingegen ist dasselbe gegen das alkalische Hühnereiweiss relativ beständig. Ich habe Hühnereiweiss mit Wasserstoffsperoxyd monatelang stehen lassen, und immer das Hühnereiweiss noch durch Hitze coagulirbar, und das Wasserstoffsperoxyd noch in bedeutenden Mengen vorgefunden, wie dies schon Thénard angab und von Paul Bert und Béchamp bestätigt wurde. Hingegen zersetzt sich die salzsaure Wasserstoffsperoxydlösung oder die mit Milchsäure, Kochsalz und Wasserstoffsperoxyd versetzte Eiweisslösung zuweilen durch Schütteln oder heftiges Peitschen oder beim Stehen in eine in Wasser unlösliche, dagegen in kohlensaurem Natron leicht lösliche Eiweissverbindung, die sowohl an Syntonin als an Casein erinnert, aber nicht immer erhalten werden kann, da lösliche Producte entstehen wie dies Chandelon genauer untersucht hat.

Seitdem durch die glückliche Deutung der Reduction und die überzeugenden Experimente von Hoppe-Seyler etwas Licht in das Dunkel der physiologischen Oxydation gebracht, und die Vorstellung entwickelt wurde, dass bei Reductionsprocessen der Wasserstoff im Entstehungszustande das Sauerstoffmolekül zu activiren im Stande sei, können wir das Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in den Pflanzen und dem Thierkörper nicht ohne Weiteres von der Hand weisen, wie ja auch Moritz Traube die Angaben Schoenbein's über die Bildung des Wasserstoffsperoxyds bei vielen Oxydationen bestätigt hat.

Die einzige Sauerstoffform, mit der wir noch zu rechnen haben, ist die salpetrige Säure, da eigenthümlicherweise weder die Chlorsäure noch die Salpetersäure rasch Farbstoff bildend auf meine Reagentien, besonders in essigsaurer Lösung einwirken, wahrscheinlich weil in diesen Säuren der Sauerstoff viel fester gebunden ist. Behandelt man jedoch ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure, so oxydiren die freiwerdenden Gase meine Papiere rasch.

Leider giebt mein Papier, besonders das Tetramethylparaphenylen-diaminpapier keine ganz definitive Entscheidung, ob die auf der Haut entstehende Färbung durch Wasserstoffsperoxyd oder salpetrige Säure bedingt wird. Da ich alle Reactionen in Flüssigkeiten nur in essig-



saurer Lösung vornehme, so spricht der zeitliche Verlauf, der langsame Eintritt der Färbung, die Haltbarkeit derselben, sehr zu Gunsten des Wasserstoffsuperoxyds, welcher sich ganz ähnlich verhält. Bringt man möglichst reines Wasserstoffsuperoxyd mit möglichst reinem schwefelsauren Tetramethylparaphenylendiamin zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, erst wenn man die Zersetzung des Superoxyds durch oxydirbare Körper, ein Stückchen Holz oder Papier bewirkt, beginnt die Färbung um bald sehr intensiv zu werden und sich tagelang zu halten, oder bei Gegenwart von viel Wasserstoffsuperoxyd etwa in 2 Stunden der Entfärbung zu weichen. Auch ganz gut präparirtes Papier färbt sich oft in der ersten Minute mit Wasserstoffsuperoxyd kaum, zuweilen beginnt dann, von der Berührungsstelle mit der Hand oder mit dem Glasstabe aus, die Färbung und die weitere Oxydation, wobei deutlich ein Ozongeruch wahrnehmbar wird.

Bei salpetrigsauren Salzen tritt die intensive Färbung sofort ein, geht aber rasch weiter, wie ich dies mit Dr. Schobig verfolgt habe, durch das Rothviolett des Trimethylderivates in den farblosen Körper. In saurer Lösung entfärben die salpetrigsauren Salze in einer Verdünnung von  $\frac{1}{1000}$  und  $\frac{1}{10\ 000}$  das Papier noch beinahe augenblicklich. Erst bei weiterer Verdünnung auf 1:10 000 000 entfärben die salpetrigsauren Salze auch nur noch langsam.

Die Intensität der Farbe, welche durch die Haut, den Speichel und den Milchsaft gewisser Pflanzen dem Papiere ertheilt wird, entspricht zuweilen der salpetrigen Säure 1:1000 und in manchen Milchsäften einer käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösung, so dass dies sehr gegen die salpetrige Säure spricht besonders da, wie ich später ausführen werde, ich auch die Griess'schen Reactionen auf salpetrige Säure in den betreffenden Flüssigkeiten nicht erhalten konnte. Wie das Verhalten des Tetramethylparaphenylendiamin, so spricht auch dasjenige der Dimethylverbindung gegen die Anwesenheit von salpetriger Säure in thierischen und pflanzlichen Säften.

Das Dimethylparaphenylendiamin bildet durch Oxydation in essigsaurer Lösung einen schönen fuchsinrothen Farbstoff, den ich im Verein mit Dr. Sendtner untersucht habe und welcher ebenfalls durch innere Kohlenstoffstickstoffbindung im Molekül unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen entstanden ist. Dieser rothe Farbstoff geht beim Stehen oder Erhitzen in violette oder blaue Farbstoffe über, welche gegen Oxydationsmittel etwas beständiger sind. Salpetrige Säure in neutraler und saurer Lösung erzeugt nur die rothe Farbe, wie das Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung. Letzteres in neutraler Lösung oder bei Gegenwart von kohlensaurem Natron, bildet jedoch rasch die violetten und blauen Farbstoffe, und ebenso verhalten sich die Pflanzensäfte, die das Dimethylparaphenylendiaminpapier oft sofort tief blauschwarz färben.

Das freie Dimethylparaphenylendiamin auf die Haut gebracht, färbt dieselbe oft in kurzer Zeit dunkelbraun oder schwarz, die Farbe verschwindet erst nach einigen Tagen wieder. Das Dimethylparaphenylendiaminpapier färbt sich auf der Haut roth, aber erst unter Umständen, wo das Tetramethyl schon weiter oxydirt wird.

Wenn die auf der Haut erhaltene blaue Reaction, die des Speichels und der Pflanzensäfte eigentlich nur für Wasserstoffsperoxyd sprechen, so ist die Frage der weiteren Oxydation des Farbstoffs, der Entfärbung unter Verbrauch von 7 Sauerstoffatomen wie dies gewisser Schweiß und gewisser Speichel thut, schwieriger zu deuten. In einem Gemenge von Wasserstoffsperoxyd und Essigsäure oder Milchsäure bleibt das Papier oft 2 Stunden und länger blauviolett, setzt man zu der Lösung einen Kochsalzkrystall oder etwas Kochsalzlösung, so tritt oft rasch Entfärbung, durch rothviolett und roth gehend ein.

Die Entfärbung geschieht in schwefelsaurer Lösung nur sehr langsam, oft aber momentan in salzsaurer Lösung. Dieser Versuch würde dafür sprechen, dass Essigsäure und Milchsäure mit dem Kochsalz sich zu Salzsäure umsetzen können, und dies überzeugend demonstrieren.

Die weitere Oxydation tritt auch ein, wenn zu dem Wasserstoffsperoxyd und dem Tetramethylparaphenylendiamin nach Schönbein ein Krystall von Eisenvitriol gesetzt wird, wobei das plötzliche Freiwerden alles freien Sauerstoffs des Wasserstoffsperoxyds nicht nur das Jod aus Jodkalium frei macht, sondern auch mein Papier weiter oxydirt. Um die Entfärbung festzustellen, genügt es gewöhnlich, auf das Papier zuerst einen Tropfen Eisessig, dann einen Tropfen zart rosa gefärbtes Permanganat zu bringen. Ist das Tetramethylparaphenylendiamin noch vorhanden, so wird das äusserst verdünnte Permanganat die violette Färbung hervorbringen. Häufig wirkt auch Pulver von Kupfervitriol oder Ueberstreichen mit einem Krystall von saurem chromsaurem Kali.

Sicherer ist der Nachweis, wenn die Flüssigkeit oder das entfärbte Papier mit concentrirter Natronlauge behandelt und mit Aether ausgeschüttelt wird. Der Aether giebt dann mit Wasser, dem einige Tropfen Essigsäure und eine Spur eines Oxydationsmittels zugesetzt sind, die blauviolette Farbe, wenn eine einfache Reduction und nicht die weitere Oxydation vorliegt. Als langsam wirkendes Oxydationsmittel nach dem Ausschütteln mit Aether zeigte sich Zusatz eines Tropfens einer Lösung von Kupfervitriol sehr geeignet.

Die Oxydation bei der weiteren Entfärbung auf der Haut kann nur bedingt sein durch die Wirkung der Milchsäure und des Kochsalzes des Schweißes, oder der raschen Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds durch zugleich anwesende reducirende Substanzen oder salpetrige Salze. Da starksaurer Schweiß am raschesten oxy-

dirend entfärbt, so glaube ich die Wirkung des Wasserstoffsperoxyds in salzsaurer Lösung annehmen zu müssen.

Die Annahme der Entfärbung durch salpetrige Säure ist aber auch nicht ganz von der Hand zu weisen, da, wie ich in der folgenden Abhandlung nachweisen werde, die Bildung der salpetrigen Säure im Organismus nicht unwahrscheinlich ist.

Die Oxydation der methylyrten Phenylendiamine ist eine quantitative und lässt sich mit übermangansauerem Kali in salzsaurer Lösung in der Kälte ausführen.

Benutzt man concentrirte Salzsäure und 7 Hundertstel Normalpermanganat, so werden nahezu 7 Atome Sauerstoff zur Entfärbung der Basen verbraucht.

Diese Oxydation zeigt ein eigenthümliches Bild. Die Flüssigkeit ist tief blauviolett, lässt man das Permanganat rasch zufließen, so wird die Flüssigkeit in der Mitte oder durch die ganze Masse hindurch farblos, um beim Aufhören des Einfließens vom Rande her sich rasch wieder violett zu färben. Dies ist wohl kaum anders zu erklären, als dass bei der Zersetzung des übermangansauren Kali sich Wasserstoffsperoxyd bildet, welches nur langsam den Farbstoff erzeugt.

Ein solches Entziehen des Wasserstoffsperoxyds der oxydirenden Wirkung des Permanganats gegenüber ist wohl annehmbar, da dies Verhalten nur stattfindet, so lange das Permanganat noch von dem Tetramethylparaphenylendiamin verbraucht wird, also kein Ueberschuss davon in der Lösung ist.

Dieser Oxydationsvorgang mit  $\frac{6}{100}$  Permanganat, ebenso wie die Entfärbung durch Essigsäure oder Milchsäure und Wasserstoffhyperoxyd und Kochsalz dürften sich wohl zu Vorlesungsversuchen eignen.

Ich würde mich freuen, wenn von anderer Seite die Beobachtungen, die ich gemacht, ebenfalls in Angriff genommen würden, was ja leicht möglich ist, da Herr Schuchardt die etwas umständliche Darstellung des Tetramethylparaphenylendiamins unternommen hat.

Berlin, im December 1886. Herter's Laboratorium.