

670. C. Wurster: Die Griess'sche Reaction auf Salpetrige Säure bei Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Thatsachen lassen die Frage nicht ganz entschieden, ob die Farbenreactionen, die das feuchte Tetramethylparaphenylendiaminpapier auf der Haut und in den Pflanzen- und Thiersecreten giebt, nicht auf Salpetrige Säure bezogen werden könnten. Wir verdanken den so fruchtbaren Arbeiten von Peter Griess¹⁾ über die Azoverbindungen auch zwei Reactionen, welche, auf einer Farbstoffbildung beruhend, die an die Nitrosogruppe der Salpetrigen Säure geknüpft, nur bei Gegenwart von Salpetriger Säure stattfinden, nicht aber durch Wasserstoffsperoxyd entstehen, wie dies Griess ausdrücklich bemerkt, und welche allem Anscheine nach die Frage sofort entscheiden sollten, ob wir es im Speichel und in den Pflanzensäften mit Salpetriger Säure zu thun haben oder nicht. Tritt die gelbe Färbung mit Metaphenylendiamin, oder die rothe mit Sulfanilsäure und Naphtylamin nicht ein, so wäre anscheinend das Nichtvorhandensein der Salpetrigen Säure bewiesen. Meine vielfachen Versuche mit ganz frisch secernirtem Speichel von durchaus gesunden Männern die Griess'sche Reaction zu erhalten schlugen fehl, die Speichel färbten jedoch meine Papiere mehr oder weniger stark, je nach der Tageszeit.

Da Griess nun von solch einem starken Gehalt an Salpetriger Säure in seinem Speichel spricht, dass er denselben mit dem 5fachen Wasser verdünnt, um ihn colorimetrisch untersuchen zu können, und andere Autoren ebenfalls Salpetrige Säure im Speichel annehmen, so war ich gezwungen diese Frage eingehender zu untersuchen.

Griess verdünnt und filtrirt seinen angesäuerten Speichel, doch gelang es mir auch nach diesem Process nicht, Salpetrige Säure nachzuweisen, obwohl die Filtrirpapiere der Laboratorien oft Salpetrige Säure in nachweisbarer Menge enthielten.

Meine negativen Resultate haben sich jedoch auf einfache Art erklärt. Ebenso wie das Ozon Salpetrige Säure zu Salpetersäure oxydirt, so oxydirt auch das Wasserstoffsperoxyd in saurer Lösung Nitrit sofort zu Nitrat. Sind Wasserstoffsperoxyd und Salpetrigsaure Salze zu gleicher Zeit in Lösung vorhanden, so wird die Griess'sche Reaction, welche ein Arbeiten in saurer Lösung bedingt, nur eintreten, wenn die Salpetrigsauren Salze im Ueberschuss vorhanden sind, nicht aber, wenn das Wasserstoffsperoxyd überwiegt. Ein Gehalt an Wasserstoffsperoxyd kann deshalb einen gleichzeitigen Gehalt an

¹⁾ P. Griess, Diese Berichte XI, 624. — C. Preusse und Ferd. Tiemann, *ibid.* 627.

Salpetrigsauren Salzen decken und umgekehrt. Ich musste, um bei meinen Speicheln die Griess'sche Reaction zu erhalten, mehrere Tropfen einer Lösung von Natriumnitrit von 1:100 000, wovon jeder Tropfen die Griess'sche Reaction gab, zusetzen, um das Wasserstoff-superoxyd zu binden, ehe die Gelbfärbung oder die Rothfärbung eintraten.

Noch ein anderer Umstand jedoch kommt in Betracht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt in der kürzesten Zeit Ammoniak und Ammoniak-salze zu Nitrit, viel rascher als dies aus den Versuchen von Hoppe-Seyler hervorzugehen scheint.

Speichel, welche die Reaction mit dem Tetramethylparphenylen-diaminpapier gaben, die Griess'schen Reactionen nicht zeigten, gaben deutliche Farbstoffbildungen, die auf Nitrit deuten, wenn die Speichel einige Zeit mit viel Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatten oder nur mit einem Tropfen Ammoniak versetzt einige Minuten erhitzt wurden. Es genügt, einen Tropfen Wasserstoffhyperoxyd mit einigen Tropfen Ammoniak zu kochen, um nach wenigen Minuten die Reactionen auf Nitrit mit Eisenvitriol und die der Azofarbstoffe zu erhalten. War jedoch die Ammoniakmenge zu gering oder das Kochen nicht lange genug fortgesetzt, um das Wasserstoffsuperoxyd zu zer-setzen, so tritt beim Ansäuern die Nitritreaction nicht ein, da dasselbe zu Nitrat oxydirt wird.

Am deutlichsten lässt sich die Abwesenheit der Salpetrigen Säure und deren Bildung aus Ammoniak in frischen Speicheln, die jedoch das Tetramethylparaphenylen-diaminpapier färben müssen, nachweisen, wenn man das schwefelsaure Metaphenylen-diamin mit Eisessig ver-setzt, in zwei Probirröhren vertheilt und zu der Einen ein oder zwei Tropfen Ammoniak setzt. Lässt man nun direct aus dem Munde Speichel in beide Probirröhren fließen, so wird die ammoniakhaltige Röhre sich bald mehr oder weniger intensiv färben, je nach dem Wasserstoffsuperoxydgehalt des Speichels, die ammoniakfreie Lösung des Diamins die gelbe Farbstoffbildung bei Abwesenheit von Salpetrig-sauren Salzen im Speichel nicht zeigen.

Speichel, der durch elektrische Reizung der Chorda-Tympani aus dem Ductus Whartonianus eines grossen Hundes gewonnen wurde, zeigte sich reich an Wasserstoffsuperoxyd mit meinen Reagentien, hin-gegen frei von Salpetrigsauren Salzen und frei von Rhodankalium.

Der Gehalt des Speichels an Wasserstoffsuperoxyd ist ein sehr wechselnder und lässt sich colorimetrisch mit Hülfe des Tetramethyl-paraphenylen-diaminpapiers schon in $\frac{1}{2}$ —1 ccm Speichel bestimmen, am besten unter Zusatz von etwas Eisessig. Der stärkste Gehalt des Speichels an activem Sauerstoff tritt gleichzeitig auf mit der blauen Fär-bung des Papiers auf der Haut der Fingerbeeren, ist jedoch ein schwacher nach längerem Aufenthalt im Zimmer und während der Verdauung.

Die Schnelligkeit, mit welcher bei Anwesenheit von Phenylendiamin und Speichel das Wasserstoffsperoxyd des Speichels Ammoniaksalze in Nitrit überführt, ist sehr bemerkenswerth, da gewöhnlich sehr dünnes Wasserstoffsperoxydwasser dies in saurer Lösung nicht thut.

Jedenfalls geht aus meinen Beobachtungen hervor, dass wir bei allen Vorgängen, wo Wasserstoffsperoxyd gebildet werden kann, bei Anwesenheit von Ammoniak auch mit der Bildung von Salpetrigen Salzen zu rechnen haben werden, und da dieses so leicht in Salpetersäure übergeführt wird, wir auch die Bildung dieser Säure im Organismus und bei gewissen Processen ausserhalb desselben anzunehmen gezwungen werden, da, nach meinen in Bälde zu veröffentlichenden Untersuchungen über die Oxydationsverhältnisse im Thierkörper, die Bildung activen Sauerstoffs und das Vorhandensein seiner Dauerform, des Wasserstoffsperoxyds, im thierischen Organismus wohl kaum mehr bezweifelt werden können.

Berlin, im December 1886.

Gad's Abtheilung des physiologischen Instituts.

671. C. Wurster: Die Activirung des Sauerstoffs der Atmosphäre und deren Zusammenhang mit den elektrischen Erscheinungen der Luft und mit der Entstehung der Gewitter.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Obwohl das Ozon, seines Geruches halber, wohl das älteste beachtete Gas sein dürfte, da der Schwefelgeruch beim Einschlagen des Blitzes schon dem grauen Alterthum bekannt war und der elektrische Geruch ja die Ursache wurde, weshalb Schoenbein sich so eingehend mit der Entstehung dieses eigenthümlich riechenden Gases beschäftigt hat, so giebt uns die exacte Wissenschaft dennoch nicht das Recht die Anwesenheit des Ozons in der Atmosphäre anzuerkennen, wenn der elektrische Geruch auch noch so deutlich ist, es sei denn dass zugleich die bekannten Ozonpapiere die Ozonreaction geben, was gewöhnlich nicht der Fall ist. Von mancher Seite wird deshalb das Vorkommen des Ozons in der Luft ganz in Frage gestellt.

Im Jahre 1869 und 1870 hatte mein damaliger Lehrer Prof. Liës-Bodard Tag und Nacht einen Babos'schen Ozonisirungsapparat im Gange und da ich zu gleicher Zeit die Broschüre von