

studirte Hydrosorbinsäure geben ebenfalls neutrale Oxylactone, aber diese sind in mancher Beziehung von den aus den $\beta\gamma$ -Säuren entstehenden verschieden. Doch ist es wünschenswerth, bevor wir hierüber nähere Angaben machen, noch mehr Beobachtungen zu sammeln.

Da alle diese Reactionen bei 0° und grösstentheils sehr glatt verlaufen und die Producte ohne grosse Mühe rein zu erhalten sind, habe ich nach diesen Vorstudien im Augenblick mein Augenmerk auf solche ungesättigte Säuren, wie die verschiedenen Crotonsäuren, die Angelica- und Tiglinsäure, die Cumar- und Cumarinsäuren etc. gerichtet, deren Isomerieverhältnisse bis jetzt noch unklar sind, und werde über die Resultate später berichten.

Strassburg, den 9. März 1888.

163. Casimir Wurster: Anwendung des Tetramethylparaphenylendiamins zur quantitativen Schätzung activen Sauerstoffs.

(Eingegangen am 6. März.)

I.

Schätzung des activen Sauerstoffs in einem Tropfen Flüssigkeit.

Schönbein hat nachgewiesen, dass bei der Thätigkeit des pflanzlichen oder thierischen Organismus häufig activer Sauerstoff entsteht. Trotzdem ist diese Beobachtung von der Physiologie ziemlich vernachlässigt worden und wird nur als Merkwürdigkeit beiläufig erwähnt, wohl deshalb, da Schönbein nicht im Stande war, die Mengen activen Sauerstoffs, die hierbei auftreten, quantitativ zu bestimmen. Die gewöhnlichen Methoden der Analyse lassen uns auch hier im Stich.

Da die Oxydation des Tetramethylparaphenylendiamins zu dem blauen Farbstoff quantitativ durch Aufnahme eines Sauerstoffatoms vor sich geht, die weitere Oxydation zu dem farblosen Product durch die Einwirkung 6 weiterer Sauerstoffatome erfolgt, so können sowohl diese Farbstoffbildung als die Entfärbung durch weitere Oxydation als Maass des vorhandenen activen Sauerstoffs benutzt werden.

Da ein Tropfen Flüssigkeit genügt, um mit dem so sehr empfindlichen »Tetrapapier« eine deutliche Reaction zu erhalten, so kann man in einem Tropfen Pflanzensaft, Speichel, Samen, Eiter u. s. w. die oxydirende Kraft annähernd quantitativ bestimmen.

Dr. Schuchardt in Görlitz bringt auf meine Veranlassung eine Farbenscala in den Handel, welche acht Farbtönungen enthält. Diese wurden erhalten durch Einwirkung eines oder zweier Tropfen Normal-Jodlösung auf das »Tetrapapier«.

	$\frac{1}{250}$	$\frac{1}{500}$	$\frac{1}{1000}$	$\frac{1}{2500}$	$\frac{1}{5000}$	$\frac{1}{10000}$	$\frac{1}{33000}$	$\frac{1}{100000}$
Normal-Jodlösung entspricht den Nuancen der Farben- Scala und enthält daher	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Milligr. activ. Sauerstoff im Liter	32	16	8	3.2	1.6	0.8	0.24	0.08
	oder wenn man 16 000 Tropfen auf einen Liter rechnet							
Milligr. activ. Sauerstoff im Tropfen	0.002	0.001	0.0005	0.0002	0.00001	0.000005	0.0000015	0.0000005

Zur Ausführung der Analyse lässt man mit einer Glasröhre ein bis zwei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit auf das doppelt zusammengelegte Reagenspapier, welches sich zweckmässig auf einer etwas geneigten weissen Porzellanunterlage befindet, von der oberen offenen Seite her einfließen, presst das Papier leicht 4fach zusammen und vergleicht nach einigen Minuten die entstandene Tönung mit der Farbenscala. Die bei der betreffenden Tönung stehende römische Ziffer giebt in der oben gegebenen Vergleichstabelle in den unterhalb befindlichen Zahlen den Gehalt an activem Sauerstoff an.

Reagirt die zu untersuchende Flüssigkeit alkalisch, so wird das Reagenspapier zuvor mit einem Tropfen reinem Eisessig angefeuchtet und dann erst die zu untersuchende Flüssigkeit zugegeben. Feste Körper werden vorher fein gepulvert und in Wasser aufgeschlemmt.

Im Falle, dass eine vollständige Entfärbung des Reagenspapiers eintritt, was durch weitere Oxydation oder allzu saure Lösungen hervorgerufen werden kann, so muss bei einem erneuten Versuch die zu untersuchende Flüssigkeit auf das mehrfache Volum mit Wasser, bei Säuren mit Eisessig, verdünnt werden.

Flüssigkeiten im Reagirrohr werden zum Vergleich mit der Scala mit dem 4fachen Wasser oder Eisessig verdünnt.

Viele Pflanzensäfte färben das Tetrapapier intensiver wie eine Hundertel-Normaljodlösung. Die Schösslinge der keimenden Kartoffel bläuen zuerst das Tetrapapier, entfärben dasselbe dann durch weitere Oxydation. Dies würde dafür sprechen, dass der Inhalt der ätiolirten chlorophyllfreien Kartoffelkeime noch stärker oxydirt wie eine Hundertel-Normaljodlösung. Dass diese oxydirende Kraft dem Zellsafte zukommt und nicht an das Protoplasma gebunden ist, geht daraus hervor, dass der durch vier Lagen Filtrirpapier gepresste Saft noch die stark oxydirende Wirkung zeigt.

Mit der Erkenntniss dieser Thatsache wird das Vorkommen des Wasserstoffsperoxyds in den Pflanzen wohl beachtenswerth, dasselbe spielt jedenfalls im Leben der Pflanze eine wichtige Rolle¹⁾. Auch Molisch²⁾ hat nachgewiesen, dass das Wurzelsekret vieler Pflanzen oxydirend wirkt.

II.

Bestimmung der oxydirenden Kraft der Luft mit Hülfe des Tetrapapiers.

Das Tetrapapier lässt eine rasche und annähernde Schätzung des in der Luft vorhandenen activen Sauerstoffs zu, wenn man eine bestimmte Anzahl Liter Luft durch das Papier hindurchsaugt. Eine Ozonbestimmung der Luft oder eine Bestimmung der salpetrigen Säure, welche durch die Verbrennungsproducte besonders der Gasflammen in bewohnte Räume gelangen, lässt sich mit Hülfe des Tetrapapiers in wenigen Minuten ausführen.

Zur Ausführung der Analyse mit dem von Dr. Schuchardt zusammengestellten Apparat wird das Tetrapapier in einfacher oder doppelter Lage über die Oeffnung des 0.6 cm. weiten, kurzen oder langen Glasröhrchens gestülpt, mit einem Kautschukbändchen befestigt und bei zu trockener Luft mit verdünntem Glycerin angefeuchtet. Nachdem man in dieser Weise das eine Ende des Glasrohres mit dem Reagenspapier verschlossen hat, verbindet man das andere Ende mit dem an dem Saugapparat befindlichen Gummischlauch und beginnt die Luft durch das Reagenspapier zu saugen. Der Kautschukballon ist durch Ventile so eingerichtet, dass er die durch das Papier gesaugte Luft am anderen Ende desselben wieder entlässt, zugleich entspricht eine 20malige Füllung des Ballons einem Liter Luft, welche mit dem Reagenspapier in Berührung gekommen ist. Man schneidet den entstandenen Flecken aus, befeuchtet mit verdünntem Glycerin und vergleicht auf einer weissen Unterlage mit den Tönungen der Scala. In der Regel genügen 5—20 Liter Luft, um eine deutliche Färbung zu erhalten.

Meine quantitativen Bestimmungen ergaben, dass die in der Berliner Luft vorhandenen Mengen Ozon äusserst geringe sind. Die Färbung, die durch einen Tropfen $\frac{1}{500}$ Normaljod erhalten wird, erhält man öfter schon mit 10 Litern Luft. Wie in früheren Versuchen erhielt ich die tiefsten Tönungen, einem Tropfen $\frac{1}{250}$ Normaljodlösung entsprechend, in 5 Litern Luft in der obersten feinen Nebelschicht, die von der Sonne direct bestrahlt wird³⁾.

¹⁾ C. Wurster, Centralblatt für Physiologie 1887, S. 33.

²⁾ Molisch, Berichte der Wiener Akademie XCVI, 1887, Octoberheft.

³⁾ C. Wurster, Diese Berichte XIX, 3208.

Meine neueren quantitativen Bestimmungen des Ozons bestätigen die früher aufgestellte Ansicht, dass die Activirung des Sauerstoffs der Luft durch die Wirkung der Lichtstrahlen auf aufgelösten oder verdichteten Sauerstoff erfolgt.

Berlin, den 4. März 1888.

164. Max Lewy: Ueber die Basen aus Bromacetophenon und Säureamiden.

(Eingegangen am 13. März.)

Vor nicht langer Zeit¹⁾ theilte ich mit, dass den obigen, zuerst von Blümlein²⁾ dargestellten Basen in der That diejenigen empirischen Formeln zukommen, auf welche seine Untersuchung noch am ehesten schliessen lässt.

Sie entstehen aus Säureamiden (Acetamid, Formamid, Benzamid) durch den Austritt von Wasserstoff als Bromwasserstoff gegen Phenacyl und unter Abspaltung von Wasser.

Diese Basen können etwa als säureradikalsubstituirte Isindole aufgefasst werden, aber die eigentliche Constitution ist im Grunde doch unbekannt und war also die Aufgabe gegeben, sie zu ermitteln.

Ich bespreche zunächst in der Hauptsache ohne weiteres die empirischen Versuchsergebnisse.

Oxydation der Base aus Bromacetophenon und Acetamid.

Es wurde 1 g Acetamidbase in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst und mit 1.6 g Kaliumpermanganat in 600 ccm Wasser allmählich versetzt. Die Oxydation ging rasch vor sich. Nachdem totale Entfärbung eingetreten war, wurde das Mangan mit Natronlauge abgeschieden, filtrirt, das Filtrat stark eingeeengt, dann mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt.

Der abgehobene Aether liess in reichlicher Menge eine ölige, bald krystallinisch erstarrte, sauer reagirende Substanz zurück, welche ich mit Wasserdampf überdestillirt, dann, wie üblich, wieder gesondert, und schliesslich sublimirt habe. Ich erhielt hiebei verflachte, glänzende Nadeln, welche nach ihrem Schmelzpunkt zu 120°, ihrem Husten er-

¹⁾ Diese Berichte XX, 2576.

²⁾ Diese Berichte XVII, 2578.