

Ich habe in meiner Darstellung gewiss nicht genügend betont und auseinandergesetzt, weshalb man aus dem chemischen Verhalten der einen oder anderen Formel den Vorzug giebt. Hierfür, ebenso für etwaige Unvollständigkeit in den Citaten, bitte ich mich mit meiner mangelnden chemischen Sachkenntniss zu entschuldigen. Ich möchte durch das Vorstehende nur das Interesse der Chemiker erregen, wofern sie sich von der Methode in einigen Fällen Nutzen versprechen sollten, und möchte die Chemiker zur weiteren Ausbildung und Anwendung der Methode aufforderu; denn sie sind dazu berufener, als der Physiker.

### 173. J. Zaleski: Ueber das Nichtvorkommen des Argons im Blutfarbstoffe.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Instituts für experimentelle Medicin in Petersburg.]

(Mitgetheilt in der Sitzung vom 12. April von Hrn. A. Bistrzycki.)

Bekanntlich haben schon die Entdecker des Argons die Unfähigkeit dieses Elementes, in chemische Reactionen einzutreten, als sein charakteristisches Merkmal hervorgehoben. Die seitherigen Untersuchungen haben diese Thatsache im Grossen und Ganzen bestätigt; denn abgesehen von der Beobachtung, dass das Argon von einigen Metallen, wie z. B. von Kupfer und von Kupferoxyd (Rayleigh, Ramsay, Schlösing jr.), von Magnesium- und Platin-Drähten in Geissler'schen Röhren (Troost, Ouvrard, Nasini und andere) mehr oder weniger absorbirt wird, sowie der Beobachtung von Roberts-Austen<sup>1)</sup>, dass die aus der Bessemerbirne entweichende Luft fast gar kein Argon enthalte, sind alle Bemühungen, Argon mit anderen Elementen zu combiniren, erfolglos geblieben. Als Bestandtheil einer organischen Verbindung ist Argon ebenfalls nicht gefunden worden. G. Macdonald und A. Kellas<sup>2)</sup> konnten im Stickstoffe, welchen sie nach der Dumas'schen Methode aus Erbsen und Mais dargestellt hatten, keine Spur von Argon nachweisen. Bezüglich des Vorkommens von Argon wurde constatirt, dass, ausser in Luft und Wasser, auch in den Gasen einiger Mineralquellen, ferner in dem aus Cleveit und Meteoriten gewonnenen Gasen, endlich im Grubengase und in den aus verschiedenen Erdböden erhaltenen Gasen Argon vorkommt.

A. Kellas<sup>3)</sup> verglich den Argongehalt der eingeathmeten und der ausgeathmeten Luft. Im Stickstoffe der letzteren fand er 1.210 pCt.,

<sup>1)</sup> Chem. News. 71, 62.    <sup>2)</sup> ibid. 71, 169.

<sup>3)</sup> ibid. 72, 308.

in dem der eingeathmeten 1.186 pCt. Argon. P. Regnard und Th. Schlösing jr.<sup>1)</sup> haben vor Kurzem die Mengen des Argons in den Blutgasen bestimmt. Sie fanden im Liter Blut 0.4 ccm Argon. Diese Menge ist doppelt so gross, als sie hätte sein sollen, wenn die Quantität des Argons im Blute nur von seiner Löslichkeit im Wasser abhängen würde. Die Ursache, dass sowohl das Blut, als auch die ausgeathmete Luft mehr Argon enthalten, kann entweder physikalischer oder chemischer Natur sein. Im zweiten Falle wäre es das Nächstliegende, zu denken, dass das Argon eine lockere Verbindung mit dem Hämoglobin eingehe. Wahrscheinlicher ist es jedoch, dass wir es hier mit anderen Absorptionsverhältnissen zu thun haben. Bestimmungen des Argons in den Gasen der Organe und des Harns dürften uns voraussichtlich Aufklärung hierüber verschaffen.

Mit Rücksicht auf die Publication von P. Regnard und Schlösing jr. ist es von Interesse, dass, wie ich constatirt habe, der Blutfarbstoff in seinem Molekül kein Argon enthält.

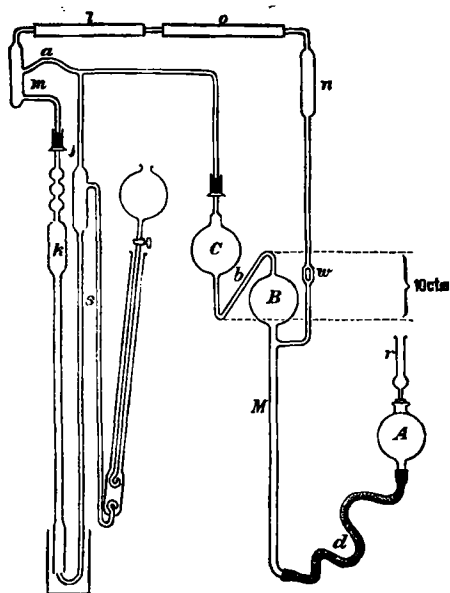
Vor etwa zwei Jahren hat Dr. Cloëtta im Laboratorium von Schmiedeberg in Strassburg durch Extraction der getrockneten Blutkörperchen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol Häminkrystalle dargestellt und analysirt und dabei einen fast um 2 pCt. niedrigeren Stickstoffgehalt gefunden, als ihn die von Nencki und Sieber aufgestellte Häminformel verlangt. Cloëtta bestimmte den Stickstoff in reinen Häminpräparaten, mit Ausnahme von zwei wenig stimmenden Analysen, nach der Methode von Kjeldahl. Professor Nencki theilte mir mit, dass er den richtigen Stickstoffgehalt in den verschiedenen Hämin- und Hämatoporphyrin-Präparaten nur nach der Dumas'schen Methode bei innigem Mischen der Substanz mit viel pulverigem Kupferoxyd und anhaltendem Glühen erhalten konnte. Stickstoffbestimmungen durch Glühen mit Natronkalk gaben ihm um 1—2 pCt. niedrigere Zahlen, was er dem dabei stets in grosser Menge entstehenden Pyrrol zugeschrieben hatte. Ich selbst habe bei einer vergleichenden Bestimmung in demselben Häminpräparate nach Dumas 8.44 und 8.40 pCt., nach Kjeldahl nur 7.82 pCt. Stickstoff erhalten. Obgleich seither durch die in diesen Berichten vor Kurzem publicirten Untersuchungen von Bialobrzeski<sup>2)</sup> und von Küster<sup>3)</sup> die Hämin- und Hämatin-Formel von Nencki und Sieber bestätigt und die Ursache der differenten Resultate Cloëtta's aufgeklärt wurde, so war es doch von Wichtigkeit, zu ermitteln, wodurch die Differenz in dem volumetrisch und dem als Ammoniak bestimmten Stickstoff des Hämins bedingt war. Es war möglich, wenn auch wenig wahrscheinlich, dass der durch Verbrennung mit Kupfer-

1) Compt. rend. 124, 302.    2) Diese Berichte 29, 2842.

3) Ibid. 30, 105.

oxyd erhaltene Stickstoff Argon enthalte. Ich habe daher eine grössere Menge Stickstoff durch Verbrennung des Blutfarbstoffes mit Kupferoxyd dargestellt und, nachdem das Gas durch längeres Stehen über Aetzkali trocken und kohlenstofffrei geworden war, den Stickstoff durch Magnesium oder Lithium absorbirt und den zurückgebliebenen Gasrest auf Argon geprüft.

Bei der Ausführung meiner Bestimmungen benutzte ich den sinnreichen Apparat von Schlösing jr.<sup>1)</sup>, und um die nöthige Uebung zu erlangen, habe ich zunächst einige Bestimmungen des Argons in atmosphärischer Luft ausgeführt. Dabei habe ich an dem Schlösing'schen Apparate einige Modificationen angebracht, die für die rasche Darstellung des Argons nicht unwesentlich sind und in neben-



stehender Zeichnung veranschaulicht werden. Mittels der Sprengel'schen Pumpe wird das Gas aus *k* nach dem mit ausgekochter Schwefelsäure beschickten Trockenröhrchen *m* übergeführt. Die Röhrle *l* ist mit Magnesium oder Lithium, die Röhrle *o* mit Kupferoxyd gefüllt. Das Gas passirt dann das mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenröhrchen *n*. Bei *w* ist ein Ventil angebracht. An den Schlösing'schen Apparat ist eine Glasröhrle *M* angeschlossen, welche zwei kugelförmige, vermittelst einer gebogenen

Capillarröhrle *b* — Diameter 1 mm — communicirende Erweiterungen *B* und *C* zu je 100 ccm Inhalt hat. Das untere Ende der Röhrle *M* ist mittels eines dickwandigen Kautschuckschlauches *d* mit dem Ballon *A* verbunden. Der letztere ist, um das Quecksilber trocken zu halten, mit dem Chlorcalciumrohr *r* versehen. Beim Heben des mit Quecksilber gefüllten Ballons *A* wird das Gas aus *B* in *C* getrieben. Beim Senken des Ballons *A* dringt aber das Gas von *n* in *B* nach, weil Zurücktreten des Gases von *C* nach *B* durch den Quecksilberverschluss unmöglich gemacht wird.

Durch Heben und Senken des Ballons *B* wird das Gas continuirlich über das glühende Magnesium und Kupferoxyd geleitet.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 121, 525.

Dabei ist es rathsam, den Ballon *B* nur dann mit Quecksilber voll zu füllen, wenn das im Apparate eingeschlossene Gas unter einem Drucke von weniger als 10 cm steht. Ist die Absorption des Stickstoffes zu Ende, so wird die Röhre bei *a* zugeschmolzen und das zurückgebliebene Gas mittels der oben beschriebenen Vorrichtung in *C* gesammelt, worauf es durch die Sprengel'sche Pumpe im Volumeter aufgefangen wird. — Metallisches Lithium absorbt den Stickstoff viel schneller, als Magnesium, und seine Darstellung durch Elektrolyse bietet keine Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde habe ich meistens Lithium angewendet. Das nach Absorption des Stickstoffes erhaltene Argon enthält noch Wasserstoff, welchen man entweder durch Zusatz von Sauerstoff und nachherige Verpuffung, oder bequemer durch Passirenlassen des Gasgemisches durch die mit Kupferoxyd gefüllte und erhitzte Röhre *o* beseitigt<sup>1)</sup>.

Die mit dem restirenden Gase gefüllten Geissler'schen Röhren mit Magnesiumelektroden gaben zuerst das Stickstoffspectrum. Nachdem aber die Röhre einige Stunden den Entladungen einer grossen Bobine bei 4 Ampères Stromstärke ausgesetzt war, verwischte sich allmählich das Spectrum vom Stickstoff und an seiner Stelle trat das rothe Argon-Spectrum auf, welches beim Einschalten der Leydener Flasche und Verstärkung des Stromes in das blaue überging. Dabei bildete sich an den Elektroden ein Metallspiegel.

Bei dem ersten Versuche mit Stickstoff aus Blutfarbstoff verwendete ich 7 g Häminkrystalle, woraus ich circa 700 ccm Gas erhalten habe; ich fügte noch dazu den Stickstoff, den ich aus 10 g krystallisirten Hämoglobins dargestellt hatte, so dass ich im Ganzen ca. 1.5 l Gas zur Verfügung hatte. Den Stickstoff absorbtirte ich hier durch metallisches Lithium, jedoch ohne das Rohr mit Kupferoxyd einzuschalten, weshalb das restirende Gas auch Wasserstoff enthielt. In ein Geisler'sches Rohr mit Magnesiumelektroden übergefüllt, hatte das Gas eine Spannung von 5 mm. Spectroskopisch war ein gemischtes Spectrum von Stickstoff und Wasserstoff sichtbar. Nach Verlauf einiger Stunden bei fortdauernden Entladungen verschwanden die für Stickstoff charakteristischen Linien und blieb nur das Wasserstoffspectrum zurück.

Im zweiten Versuche nahm ich in Arbeit 20 g Häminkrystalle und 4 g Hämatin, woraus ich circa 2 L Gas erhielt. Die Absorption des Stickstoffes geschah nur mittels Magnesium. Der Wasserstoff wurde jedoch durch Einschalten der mit Kupferoxyd gefüllten Röhre *o* beseitigt. Am Ende der Operation erhielt ich nur 2 ccm Gas. Die damit gefüllte Geissler'sche Röhre zeigte zuerst ein deutliches Spectrum von Stickstoff. Nach einigen Stunden aber wurde der

<sup>1)</sup> Vgl. M. Bamberger, Monatsh. f. Chemie, 17, 604.

Stickstoff von den Elektroden absorbiert, und die Röhre begann zu fluoresciren. Im Spectroskop wurden undeutliche Linien sichtbar. (Wasserstoff?). Argon liess sich aber auch in diesem Versuche nicht nachweisen. Bei entsprechender Verarbeitung von 500—700 ccm Stickstoff aus atmosphärischer Luft habe ich stets ein deutliches Spectrum von Argon erhalten. Dass der Stickstoff aus Blutfarbstoff kein Argon enthält, erkennt man übrigens schon daran, dass bei fortwährendem Ueberleiten des Stickstoffes über das erhitze Magnesium oder Lithium das Gasvolumen bis auf einen ganz geringen Rest sich fortwährend vermindert, während bei gleicher Behandlung des Luftstickstoffes das Gasvolumen nach einiger Zeit unverändert bleibt. Es war daher von vorne herein zu erwarten, dass bei der Spectraluntersuchung das restirende Gas aus Blutfarbstoff sich als frei von Argon erweisen werde.

174. Richard Meyer und Alfred Conzetti: Ueber  
3. 6-Dioxyxanthon.

(Eingang. am 21. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Vor etwa zwei Jahren wurden einige Versuche über das Verhalten des Fluoresceïnchlorids in der Alkalischnmelze kurz erwähnt<sup>1)</sup>, welche unternommen waren, um die Stellung der Hydroxylgruppen im Fluoresceïn endgültig festzustellen. Da die Frage inzwischen im hiesigen Laboratorium auf anderem Wege zum Abschlusse gebracht wurde,<sup>2)</sup> so sind die Versuche zunächst nicht weiter verfolgt worden. Eine schon damals gemachte Beobachtung gab aber Veranlassung, sie von einem andern Gesichtspunkte aus wieder aufzunehmen.

Bei der Alkalischnmelze des Fluoresceïnchlorids war, neben den in grösserer Menge auftretenden Carbonsäuren, eine in feinen gelben Nadelchen krystallisirende Substanz von phenolartigem Charakter erhalten worden. Diese konnte ihrer Entstehungsweise nach kaum etwas anderes sein, als ein symmetrisches Di-*o*-di-*p*-tetraoxybenzophenon. Von einem solchen Körper war anzunehmen, dass er unter Wasserabspaltung in 3. 6-Dioxyxanthon übergehen würde; diese Verbindung aber erregte unser Interesse besonders wegen der von ihr zu erwartenden Fluorescenzerscheinungen.

Ein Vorversuch bestätigte diese Voraussetzung. Die gelben, in verdünntem Alkali mit hellgelber Farbe löslichen Nadeln verwandeln sich durch blosses Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in einen neuen Körper, dessen farblose Alkalilösung eine äusserst zarte violettblaue

<sup>1)</sup> R. Meyer, diese Berichte 28, 428.    <sup>2)</sup> R. und H. Meyer, *ibid.* 28, 1576; 29, 2623.