

# Über das Verhalten verschiedener Stoffe gegen Stickoxyd.

## XIV. Mitteilung.

Von

**Theodor Panzer.**

(Der Redaktion zugegangen am 21. Januar 1915.)

In früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> habe ich das Verhalten von Diastase- und Invertasepräparaten gegen Stickoxyd beschrieben. Gelegentlich dieser Versuche zeigten unter anderem auch Diastasepräparate, auf welche Stickoxyd eingewirkt hatte, gegen gewisse Reagenzien ein Verhalten, wie es Nitroverbindungen zukommt. Ich wiederhole hier die damals gemachten Beobachtungen:

1. Die wässrige Lösung des Präparates wurde zu einer Auflösung von Jodkalium und Stärkekleister zugesetzt: die Flüssigkeit färbte sich sofort dunkelblau.

2. Die filtrierte wässrige Lösung des Präparates wurde mit klarem Schwefelwasserstoffwasser versetzt: die Flüssigkeit trübte sich sofort milchig.

3. Die wässrige Lösung färbte sich beim Erwärmen mit salzsaurem Anilin mehr oder minder rötlich und lieferte beim Schütteln einen rosa gefärbten Schaum.

4. Das Präparat in eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, färbte diese intensiv blau.

5. Das Präparat wurde in Alkohol aufgeschwemmt, mit einer alkoholischen Lösung von  $\alpha$ -Naphthol und einer wässrigen Lösung von schwefelsaurem Hydroxylamin und darauf tropfenweise mit einer sehr verdünnten Sodalösung versetzt. Die Flüssigkeit selbst verfärbte sich dabei nicht, dagegen nahmen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. 85, S. 292 und 392.

die ungelösten Partikelchen zuerst eine grünliche, dann rötliche Färbung an.

Mit Stickoxyd behandelte Invertase verhielt sich diesen Reaktionen gegenüber wesentlich anders. Sie färbte nur eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure blau, gab aber die vier anderen Reaktionen nicht.

Aus den angeführten Reaktionen der mit Stickoxyd behandelten Diastase wurden damals keine Schlüsse gezogen; es wurden vielmehr Versuche über die Einwirkung von Stickoxyd auf Stoffe von bekannter Konstitution in Aussicht gestellt.

In diesem Sinne berichte ich nunmehr über Versuche, welche über das Verhalten der gewöhnlichsten organischen Atomgruppen (wie Alkoholgruppe, Aminogruppe, Gruppe doppelt gebundener Kohlenstoffatome usw.) gegen Stickoxyd soweit Aufschluß geben sollen, daß sie ein Urteil über die Beziehungen der bei der Diastase gemachten Erfahrungen zu den ange deuteten Atomgruppen gestatten.

Zu diesen Versuchen dienten verschiedene Präparate aus der Sammlung des Laboratoriums. Bezüglich der Technik der Versuche im Speziellen verweise ich auf die bezügliche Arbeit über Diastase. Im allgemeinen erwähne ich nur folgendes:

Die gepulverten Präparate befanden sich in einem geschlossenen Raume (Kölbchen), aus welchem die Luft zunächst durch Kohlensäure verdrängt wurde. Durch diesen Raum wurde hierauf durch 24 Stunden ein langsamer Strom von Stickoxyd eingeleitet. Das Stickoxyd wurde aus einer Lösung von salpetrigsaurem Natrium durch Zusatz von Eisessig erzeugt und mit Ätzkalk getrocknet. Nach den erwähnten 24 Stunden wurde das Stickoxyd durch Kohlensäure verdrängt, das Präparat aus dem Apparate herausgenommen und gewogen.

Die Gewichtszunahme ist in den folgenden Tabellen unter der Bezeichnung «aufgenommenes Stickoxyd» in Grammen und Prozenten registriert und zw. besagt die prozentische Berechnung, wieviel Teile Stickoxyd 100 Teile der ursprünglichen Substanz aufgenommen haben.

In einem Teile der Versuche, als «Auspumpversuche» bezeichnet, wurde die mit Stickoxyd beladene Substanz vor

der Prüfung mit Reagenzien in einen mit Schwefelsäure beschickten Vakuumexsikkator gebracht, in welchem sich außerdem noch in einer separaten flachen Schale ein Gemenge von Eisenvitriol und Natronkalk befand. Täglich wurde das Gewicht des Präparates festgestellt. War dieses Gewicht an zwei aufeinanderfolgenden Tagen gleich, so wurde das «Auspumpverfahren» beendet. Die Differenz zwischen diesem Gewichte und dem Gewichte der ursprünglichen Substanz erscheint in den folgenden Tabellen als «Stickoxyd nach Auspumpen» und zwar in Grammen und analog den früher erwähnten Gesichtspunkten in Prozenten. In einigen Versuchen war diese Differenz negativ und ist dann in den Tabellen mit einem Minuszeichen versehen.

Ich bin mir darüber vollkommen ins Klare gekommen, daß die Bezeichnungen «aufgenommenes Stickoxyd» und «Stickoxyd nach Auspumpen» durchaus nicht immer den Tatsachen entsprechen, weil die Einwirkung von Stickoxyd gewiß nicht immer eine glatte Addition der Elemente des Stickoxyds an die Substanz darstellt. Der Prozeß ist gewiß in der Mehrzahl der Fälle ein komplizierterer Vorgang, unter anderem bei den «Auspumpversuchen» noch dadurch kompliziert, daß die Produkte der Einwirkung von Stickoxyd vielfach an der Luft sich oxydieren. Auch hier konnte, wenn die mit Stickoxyd behandelten Präparate an die Luft gebracht wurden, weder die Entwicklung braun gefärbter Dämpfe, noch auch eine Dunklerfärbung des Präparates wahrgenommen werden, so daß die Anwesenheit von physikalisch adsorbiertem Stickoxyd außer den Bereich der Wahrscheinlichkeit fällt.

Mit den gewonnenen Präparaten wurden nun die eingangs aufgezählten fünf Reaktionen angestellt. Der Bequemlichkeit halber wurde die als dritte Reaktion beschriebene in alkoholischer Lösung und mit freiem Anilin statt mit salzsaurem Anilin vorgenommen. Bei der letzten Reaktion wurde statt  $\alpha$ -Naphtol  $\beta$ -Naphtol verwendet. Für die Reaktion mit Schwefelwasserstoff wurde nicht filtriert.

Die Ergebnisse der Reaktionen folgen in tabellarischer Form.

I. Ungesättigte Verbindungen.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd		Aus-pumpen be-endet am xten Tage	Stickoxyd nach Aus-pumpen		Aussehen des Reaktions-produktes	Löslichkeit		Reaktionen					
		g	%		g	%		Wasser	Alkohol	Jodkalium-Stärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	$\beta$ -Naphthol	
Zimmtsäure	0,2201	0,0013	0,59	—	—	—	— <sup>1)</sup>	—	—	allmählich schw. blau	0	0	0	0	0
Terpentinöl	0,2015	0,0366	18,17	—	—	—	erst grün, dann braun, dicklich, wirft Blasen, z. T. sublimiert	unlös.	lös.	allmählich blau	?	braun	0	0	0
$\alpha$ -Crotonsäure	0,2744	0,0017	0,62	—	—	—	—	1. lös.	1. lös.	0	0	0	0	0	0
Campher	0,2146	0	0	—	—	—	—	unlös.	1. lös.	0	0	bläul.	0	0	0
Borneol	0,1952	0,0014	0,27	—	—	—	—	unlös.	1. lös.	allmählich blau	?	blau	0	0	0

<sup>1)</sup> Wenn die Substanz bei der Einwirkung von Stickoxyd ihr Aussehen nicht auffallend verändert hat, wird dies durch einen — bezeichnet.

Die Mengen Stickoxyd, welche aufgenommen worden sind, sind im allgemeinen recht gering; sie betragen nur einige Zehntelprocente. Von irgendwelchen molekularen Verhältnissen kann hier keine Rede sein; denn z. B. Zimmtsäure ( $C_9H_8O_2$ ) müßte 20,27% Stickoxyd aufnehmen, wenn auf ein Molekül Zimmtsäure ein Molekül Stickoxyd kommen soll. Dem entsprechen auch die fast vollständig negativen Reaktionen.

Nur das Terpentinöl hat beträchtlichere Mengen von Stickoxyd aufgenommen, welche einem molekularen Verhältnisse schon näher kommen (berechnet für NO auf  $C_{10}H_{16}$ : 22,12%, gefunden 18,17%). Nichtsdestoweniger fallen auch hier die Reaktionen negativ aus.

Bei Stoffen, welche in Wasser nicht oder kaum löslich sind, konnte das Resultat der Reaktion mit Schwefelwasserstoff nicht immer einwandfrei beurteilt werden. In solchen Fällen sind Fragezeichen in die bezügliche Rubrik eingesetzt (II. Alkohole (und Phenole) siehe umstehende Tabellen).

Bei der Auswahl der Alkohole für die Versuche mußte darauf Rücksicht genommen werden, daß die meisten gebräuchlichen Alkohole schon bei Zimmertemperatur mehr oder minder leicht verdampfen, ein Umstand, der in der gegebenen Versuchsanordnung den Versuch erheblich stört. Wenn auch in dieser Beziehung nicht gerade der strengste Maßstab angelegt wurde und auch Alkohole verwendet wurden, welche nur wenig flüchtig sind, so blieb doch der Kreis der verwendbaren aliphatischen Alkohole recht beschränkt. Aus diesem Grunde wurden hauptsächlich Phenole untersucht.

Die Stickoxydmengen, welche aufgenommen wurden, sind nicht gering, sie nähern sich vielfach molekularen Verhältnissen.

Dieses aufgenommene Stickoxyd ist zweifellos der Hauptsache nach chemisch gebunden. Welcher Art diese chemische Bindung ist, geht aus den Versuchen nicht mit Sicherheit hervor. Doch ist es ganz gut denkbar, daß nebst anderen Reaktionen auch auf nicht ganz einfachen Wegen die Bildung von Estern dieser Alkohole, bzw. Phenole mit Stickstoffsauerstoffsäuren erfolgt. Da die Ester der Salpetersäure oder salpetrigen Säure vielfach erheblich flüchtiger sind als die diesen

II. Alkohole (und Phenole).

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommene Stickoxyd		Auspumpen beendet am Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen					
		g	%		g	%		Was-ser	Alkohol	Jodkalium-Stärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol	
Cetylalkohol	0,5276	0,0031	0,59	—	—	—	—	unlös.	lös.	allmähl. blau	allmähl. Trübung	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,4996	0,0025	0,50	10	0,0018	0,36	—	“	“	ganz allmähl. blau	ganz allmähl. Trübung	blau	0	0	0
Glycerin	0,5822	0,0382	6,56	—	—	—	—	lös.	“	sofort blau	sofort Trübung	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,7659	0,1420	18,54	19	0,0068	0,89	—	“	“	sofort blau	sofort Trübung	blau	0	0	0
Mannit	0,5604	0,0088	1,57	—	—	—	—	“	“	von der Oberfl. allmähl. blau	allmähl. Trübung	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,4907	0,0077	1,57	3	0,0028	0,57	—	“	“	0	0	blau	0	0	0
Phenol	0,5723	0,1091	19,06	—	—	—	dunkelrot-braunes Öl	“	“	0	0	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,5773	0,0861	14,92	20	0,1767	30,61	braun	“	“	0	0	blau	0	0	0
o-Kresol	0,5546	0,0389	7,01	—	—	—	rotbraun, ölig	“	“	0	0	blau	0	0	vorübergehend grün
Auspumpv.	0,7812	0,0371	7,75	20	0,2497	31,94	“	“	“	0	0	blau	0	0	0

## II. Alkohole (und Phenole). (Fortsetzung.)

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd		Aus-pumpen-beendet am xten Tage	Stickoxyd nach dem Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen				
		g	%		g	%		Was-ser	Alko-hol	Jod-kalium-Stärke	Schwe-fel-wasser-stoff	Diphe-nyl-amin	Ani-lin	β-Naph-thol
m-Kresol . .	0,5742	0,1084	18,88	—	—	braunes Öl	schw. lösl.	lösl.	0	0	blau	0	0	
Auspumpv.	0,5471	0,1197	21,88	21	0,0593	10,84	»	»	0	0	»	0	0	
p-Kresol . .	0,5500	0,0141	2,56	—	—	»	»	»	0	0	allmähl. Trübung	0	0	
Auspumpv.	0,6010	0,0131	2,18	20	—	0,0968	16,11	»	0	0	braun	0	0	
α-Naphthol .	0,5246	0,0333	6,35	—	—	blauschwarz	unlös.	»	0	0	grün	0	0	
Auspumpv.	0,4923	0,0353	7,17	3	0,0321	6,51	»	»	0	0	»	0	0	
β-Naphthol .	0,5033	0,0480	9,54	—	—	—	»	»	0	0	Trübung blau	0	0	
Auspumpv.	0,5377	0,0635	11,81	4	0,0586	10,90	—	»	0	0	»	0	0	
Brenzkatechin	0,5509	0,0124	2,25	—	—	—	lös.	»	0	0	allmähl. Trübung braun	0	0	
Auspumpv.	0,6330	?	?	8	?	braun	»	»	0	0	allmähl. Trübung	0	0	

II. Alkohole (und Phenole). (Fortsetzung.)

Substanz	Verwendete Substanz		Aufgenommene Stickoxyd		Aus-pumpen beendet am xten Tage	Stickoxyd nach Aus-pumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Löslichkeit				
	g	%	g	%		g	%		Was-ser	Al-kohol	Jod-kalium-Stärke	Schwe-fel-wasser-stoff	Diphe-nyl-amin	Anilin	β-Naph-thol
Resorcin . .	0,4382	0,0011	0,25	—	—	—	—	rot	lösl.	0	0	0	0	0	
Auspumpv.	0,4973	0,0082	1,65	0,0046	2	0,93	—	—	—	0	0	0	0	0	
Hydrochimion	0,5793	0,0071	1,23	—	—	—	teils rot, teils grün	—	—	allmähl. blau	allmähl. Trübung	braun	rot, kryst. Niederschlag	violett, dann rot	
Auspumpv.	0,5942	0,0126	2,12	?	?	?	—	—	—	0	0	—	—	rot	
Pyrogallol .	0,5708	0,0072	1,26	—	—	—	chamois-farben	—	—	0	allmähl. Trübung	—	—	0	
Auspumpv.	0,4734	0,0097	2,05	0,0068	2	1,44	—	—	—	0	—	—	—	0	
Phloroglucin	0,4760	0,0335	7,04	—	—	—	—	—	—	0	—	blau	—	0	
Auspumpv.	0,4993	0,0073	1,46	0,0041	2	0,82	—	—	—	0	0	braun	—	0	

Estern zugrundeliegenden Alkohole, so würde sich aus diesem Punkte das eigentümliche Verhalten so mancher Präparate bei den Auspumpversuchen erklären, das mehrfach eine nicht unerhebliche Flüchtigkeit der Präparate dokumentiert.

Das Verhalten dieser sowie der im früheren Abschnitte beschriebenen Präparate gegen Reagenzien zeigt keinerlei wesentliche Annäherung an das entsprechende Verhalten der mit Stickoxyd behandelten Diastase. Die Blaufärbung mit Diphenylamin in Schwefelsäure möchte ich nur dahin deuten, daß sie (mit begrenzter Sicherheit) nur anzeigt, ob überhaupt noch Stickstoff und Sauerstoff aneinangebunden vorhanden sind.

### III. Aldehyde.

Substanz	Verwendete Substanz		Aufgenommenes Stickoxyd		Auspumpen beendet am xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen				
	g	%	g	%		g	%		Was-ser	Al-kohol	Jod-ka-lium-Stärke	Schwe-fel-wasser-stoff	Di-phe-nyl-amin	Ani-lin	Na-th
Chloralhydrat	0,5709	— 0,0438	— 7,67	—	—	—	—	—	lös.	lös.	0	0	vorübergehend blau	0	
Auspumpv.	0,6940	— 0,0471	— 6,79	20	— 0,3528	— 50,84	—	—	“	“	0	0	blau	0	
Benzaldehyd	0,5747	— 0,0281	— 4,89	—	—	—	—	—	schw. lösl.	“	all-mäh-l. blau	all-mäh-l. Trüb-g.	“	0	
Auspumpv.	0,4525	— 0,0241	— 5,32	7	— 0,4284	— 81,34	—	gelbl. durchwegs kryst. geruchlos	“	“	0	0	0	0	

Auch hier schienen nur wenige Stoffe wegen der großen Flüchtigkeit einfacher zusammengesetzter Aldehyde für den Versuch halbwegs geeignet. Die durch Einwirkung von Stickoxyd entstandenen Produkte scheinen bei den Aldehyden noch mehr flüchtig zu sein als bei den Alkoholen. Als wesentliches Ergebnis betone ich, daß diese Produkte in ihrem Verhalten auch nicht einmal entfernte Ähnlichkeit mit der durch Stickoxyd veränderten Diastase zeigen.

## IV. Kohlenhydrate.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommene Stickoxyd		Auspumpen beendet am xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen				
		g	%		g	%		Wasser	Alkohol	Jodkaliumstärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol
Traubenzucker	0,1995	0,0083	4,16	—	—	—	—	leicht	schwerer	sofort Trübung	blau	0	0	
Auspumpv.	0,5388	0,0064	1,19	5	0,0010	0,19	—	„	„	allmähl. Trübung	„	0	0	
Fruchtzucker	0,2351	0,0162	6,89	—	—	—	—	„	„	sofort Trübung	„	0	0	
Auspumpv.	0,5556	0,0147	2,65	5	0,0030	0,54	—	„	„	sofort Trübung	„	0	0	
Galaktose	0,2316	0,0055	2,38	—	—	—	—	„	„	allmähl. Trübung	„	0	0	
Auspumpv.	0,4350	0,0207	4,76	7	0,0103	2,37	—	„	„	sofort Trübung	„	0	0	
Rohrzucker	0,2374	0,0066	2,78	—	—	—	—	„	„	allmähl. Trübung	bläulich	0	0	
Auspumpv.	0,5109	0,0080	1,57	4	0,0029	0,57	—	„	„	sofort Trübung	blau	0	0	
Maltose	0,1993	0,0013	0,65	—	—	—	—	„	„	allmähl. Trübung	„	0	0	
Auspumpv.	0,5393	0,0035	0,65	2	0,0033	0,61	—	„	„	allmähl. Trübung	„	0	0	
Milchzucker	0,2768	0,0044	1,59	—	—	—	—	„	„	allmähl. Trübung	„	0	0	
Auspumpv.	0,5863	0,0043	0,73	2	0,0009	0,15	—	„	„	allmähl. Opaleszenz	„	0	0	

IV. Kohlenhydrate (Fortsetzung).

Theodor Panzer,

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommene Stickoxyd g	Aufgenommene Stickoxyd %	Auspumpen beendet am Xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen g	Stickoxyd %	Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen					
								Wasser	Alkohol	Jodkaliumstärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol	
Stärke . . .	0,2004	0,0041	2,08	—	—	—	—	unlös.	unlös.	ganz allmähl. blau	?	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,4750	0,0056	1,18	4	0,0159	3,28	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Glykogen . .	0,2752	0,0057	5,27	—	—	—	—	lös.	„	0	?	„	0	0	0
Auspumpv.	0,4820	0,0045	1,18	3	0,0037	0,77	—	„	„	0	?	„	0	0	0
Baumwolle .	0,1873	0,0079	2,40	—	—	—	—	unlös.	„	allmähl. blau	allmähl. Opaleszenz	bläulich	0	0	0
Auspumpv.	0,4717	0,0015	1,67	5	0,0074	1,57	—	„	„	allmähl. bläulich	0	vorübergehend bläulich	0	0	0
Dextrin . .	0,2279	0,0015	0,66	—	—	—	—	lös.	„	allmähl. blau	0	0	0	0	0
Auspumpv.	0,4642	0,0034	0,73	9	0,0106	2,28	—	„	„	0	0	0	0	0	0
- Lösliche Stärke . . .	0,2675	0	0	—	—	—	—	„	„	allmähl. blau	?	bläulich	0	0	0
Auspumpv.	0,4540	0,0051	1,12	6	0,0148	3,26	—	„	„	0	0	blau	0	0	0

Die Mengen Stickoxyd, welche aufgenommen worden sind, können als mittlere bezeichnet werden. Sie erreichen aber bei weitem noch nicht das molekulare Verhältnis.  $C_6H_{12}O_6$  würde 16,66% Stickstoff verlangen. Nichtsdestoweniger ist aber nach dem Verhalten der Produkte der Einwirkung diese wohl als chemische Verbindung aufzufassen, welche jedoch nur an der Oberfläche der einzelnen Teilchen der Substanz vor sich gegangen ist.

Beim Auspumpen kehrt ein Teil der Präparate bis auf eine geringe Differenz wieder auf ihr ursprüngliches Gewicht zurück, als ob sie das ganze aufgenommene Stickoxyd wieder bis auf einen kleinen Rest abgegeben hätten. Die übrigen Präparate hingegen nehmen, was allerdings aus der Tabelle nicht ersichtlich ist, in den allerersten Tagen des Auspumpverfahrens ganz erheblich an Gewicht zu. In den weiteren Tagen sinkt das Gewicht allmählich bis auf einen Ruhepunkt, der immer noch das Gewicht, welches das Präparat unmittelbar nach der Einwirkung des Stickoxydes besessen hat, nicht unbeträchtlich übertrifft. Diese Verhältnisse sprechen deutlich für einen Oxydationsvorgang.

Diese Oxydation muß indessen nicht immer die Atomgruppe des aufgenommenen Stickoxydes betreffen, als ob diese Gruppe sich zu dem Reste der salpetrigen Säure oder der Salpetersäure oxydieren würde, weil manche dieser Präparate trotz erheblicher Gewichtszunahme keine Reaktion mit Diphenylamin in Schwefelsäure geben.

Ebensowenig ist bei jenem Teile der Versuche, in welchen die Präparate beim Auspumpen fast auf ihr ursprüngliches Gewicht zurückkehren, das Abgegebene nur Stickoxyd, weil gerade solche Präparate öfter intensivere Reaktionen geben.

In ihrem Verhalten gegen Reagenzien nähern sich die aus Kohlenhydraten gewonnenen Präparate insofern der Stickoxyd-Diastase, als sie mit Jodkalium-Stärke und mit Schwefelwasserstoff reagieren. Diese Reaktionen zeigen aber hier vielfach anderen Charakter als bei der Diastase und im übrigen fehlen die Reaktionen mit Anilin und  $\beta$ -Naphtol.

V. Primäre Amine.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd g	Aufgenommenes Stickoxyd %	Ausumpfen bei am Tage	Stickoxyd nach Ausumpfen g	Stickoxyd nach Ausumpfen %	Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen					
								Wasser	Alkohol	Jodkaliumstärke	Schweifelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol	
Schwefelsaures Anilin . . . .	0,5635	0,0121	2,15	—	—	—	ziegelrot	lösl.	lösl.	langsam blau	sofort Trübung	blau	Gelb. Niederschlag	0	
Auspumpv.	0,5665	0,0233	4,11	17	0,0151	2,67	, ,	, ,	allmähl. blau	sofort Trübung	, ,	teilw. Entfärbung m. Ausschcheidung eines gelb. Niederschlags	0		
p-Toluidin . . .	0,4934	0,0327	6,63	—	—	—	rotbraun	unlös.	, ,	0	0	, ,	0		
Auspumpv.	0,5572	0,0713	12,80	23	0,0121	2,17	braun	, ,	0	0	braun	0	0		
α-Naphthylamin .	0,5104	0,0217	4,25	—	—	—	schwarz	, ,	lösl. rot	0	0	blau	0	0	
Auspumpv.	0,5461	0,0320	5,86	4	0,0280	5,13	, ,	, ,	0	0	, ,	0	0		
β-Naphthylamin .	0,5190	0,0408	7,86	—	—	—	rot	, ,	lösl.	0	sofort Trübung	, ,	0	0	
Auspumpv.	0,5735	0,0692	12,07	7	0,0624	10,88	, ,	, ,	ganz allmähl. blau	sofort Trübung	0	0	0	0	

Die vorliegenden Präparate hatten zum Teile ganz beträchtliche Mengen Stickoxyd aufgenommen, welche indes auch hier nie molekulare Verhältnisse erreichen. Daß eingreifendere chemische Veränderungen stattgefunden haben, beweist das Aussehen der Präparate, indem fast durchwegs Farbstoffe gebildet wurden.

Die Reaktionen dieser Präparate geben auch hier Resultate, welche denen der Stickoxyd-Diastase ähnlich sind, aber doch von ihnen wesentlich verschieden sind (V. Aminosäuren, siehe nebenstehende Tabelle).

Die untersuchten Aminosäuren haben im Durchschnitte nicht viel Stickoxyd aufgenommen und vielfach dieses beim Auspumpen wieder bis auf einen verschwindenden Rest abgegeben.

Sieht man im Sinne einer früheren Bemerkung von der Reaktion mit Diphenylamin und Schwefelsäure ab, so kann man die Reaktionen wohl als negativ bezeichnen (VI. Säureamide, siehe nebenstehende Tabelle).

Das Verhalten der angewendeten Säureamide gegen Stickoxyd war recht verschieden. Die Gewichtsabnahme beim Harnstoff und Thioharnstoff kann nach der Konstitution der beiden Stoffe nicht Wunder nehmen, sie beweist aber, daß das Stickoxyd tiefgreifend auf diese Säureamide eingewirkt hat. Mit Rücksicht auf diese tiefgreifende Einwirkung gewinnt der negative Ausfall der Reaktionen bei allen untersuchten Säueramiden erhöhte Bedeutung.

### VII. Eiweißstoffe.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd		Auspumpen beendigt am xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen				
		g	%		g	%		Wasser	Alkohol	Jodkali- Stärke	Schwefel- wasser- stoff	Diphenyl- amin	Anilin	β-Naphthol
Eieralbumin	0,5181	0,0151	2,92	—	—	—	gelbl.	lös.	unlös.	0	0	blau	0	0
Auspumpv.	0,5162	0,0171	3,37	3	0,0209	4,05	„	„	„	0	0	„	0	0
Witte-Pepton	0,4935	0,0251	5,09	—	—	—	„	„	„	0	0	„	0	0
Auspumpv.	0,5224	0,0297	5,69	6	0,0249	4,77	„	„	„	0	0	„	0	0

## V. Aminosäuren.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd		Aus-pumpen-beendet am xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen					
		g	%		g	%		Was-ser	Alkohol	Jod-kalium-Stärke	Schwe-fel-wasser-stoff	Diphe-nyl-amin	Anilin	β-Naph-thol	
Alanin . . .	0,5320	0,0195	3,67	—	—	—	—	lös.	unlös.	0	0	blau	0	0	
Auspumpv.	0,5687	0,0204	3,95	7	0,0160	2,81	chamois-farben	„	„	0	0	„	0	0	
Taurin . . .	0,5345	0,0048	0,87	—	—	—	—	„	schw. lösl.	0	0	0	0	0	
Auspumpv.	0,5547	0,0073	1,79	2	0,0013	0,24	—	„	„	0	0	bläulich	0	0	
Salzs. Glutaminsäure .	0,5841	0,0056	1,23	—	—	—	—	„	„	allmähl. blau	0	0	blau	0	0
Auspumpv.	0,6010	0,0074	2,00	2	0,0024	0,40	—	„	„	0	0	bläulich	0	0	
Cystin . . .	0,6712	0,0033	0,49	—	—	—	—	unlös.	unlös.	allmähl. blau	?	?	blau	0	0
Auspumpv.	0,5476	0,0024	0,40	3	0,0002	0,04	—	„	„	0	0	?	?	0	0
Tyrosin . . .	0,5467	0,0048	0,88	—	—	—	—	„	„	0	0	0	0	0	0
Auspumpv.	0,5515	0,0057	1,03	2	0,0002	0,04	—	„	„	0	0	?	?	0	0

## VI. Säureamide.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd		Aus-pumpen beendet am xten Tage	Stickoxyd nach Auspumpen		Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen					
		g	%		g	%		Wasser	Alkohol	Jodkaliumstärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol	
Harnstoff . .	0,5745	— 0,0666	— 11,59	—	—	—	—	lösl.	lösl.	0	0	blau	0	0	0
Auspumpv.	0,6684	— 0,0833	— 12,42	2	— 0,0883	— 13,21	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Asparagin .	0,5023	0,0288	5,73	—	—	—	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Auspumpv.	0,4961	0,0417	8,41	11	0,0305	6,15	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Benzamid .	0,5297	0,0054	1,02	—	—	—	—	„	schw. lösl.	0	0	„	0	0	0
Auspumpv.	0,5724	0,0045	0,79	1	0	0	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Oxaminsaures Äthyl . .	0,6034	— 0,0004	— 0,07	—	—	—	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Auspumpv.	0,6163	— 0,0184	— 2,99	20	— 0,0403	— 6,54	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Thioharnstoff	0,5067	0,0003	0,06	—	—	—	—	„	„	0	0	„	0	0	0
Auspumpv.	0,5021	— 0,0034	— 0,68	4	— 0,0046	— 0,92	gelblich	„	nur z. T. lösl.	0	0	„	0	0	0

### VIII. Verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen.

Substanz	Verwendete Substanz g	Aufgenommenes Stickoxyd g	Aufgenommenes Stickoxyd %	Auspumpen beendet am Tage	Stickoxyd nach Auspumpen g	Stickoxyd nach Auspumpen %	Aussehen des Reaktionsproduktes	Löslichkeit		Reaktionen				
								Wasser	Alkohol	Jodkalkstärke	Schwefelwasserstoff	Diphenylamin	Anilin	β-Naphthol
Diphenylamin . . . . .	0,4998	0,0128	2,56	—	—	—	—	lös.	lös.	0	0	blau	0	0
Auspumpv.	0,5548	0,0207	3,73	3	0,0191	3,44	—	„	„	0	0	„	0	0
Salzs. Betain . . . . .	0,6414	0,0066	1,03	—	—	—	—	„	schw. lösl.	allmähl. blau	0	0	„	0
Auspumpv.	0,5951	0,0046	0,77	2	0,0026	0,44	—	„	„	0	0	0	0	0
Acetanilid . . . . .	0,5916	0,0673	11,54	—	—	—	rotbraun	unlös.	lös.	sofort blau	sofort Trübung	blau	0	mehr rot cosin-ähnlich
Auspumpv.	0,5793	0,0213	3,68	8	—	—	„	„	„	0	0	braun	0	0
Hippursäure . . . . .	0,6043	0,0059	0,98	—	—	—	—	„	unlös.	allmähl. blau	0	0	blau	0
Auspumpv.	0,5824	0,0048	0,82	2	0,0001	0,02	—	„	„	0	0	bläulich	0	0
Antipyrin . . . . .	0,5639	0,0724	12,84	—	—	—	rotbraun	z. T. lösl.	lös. rot	allmähl. blau	allmähl. Trübung	blau	0	0
Auspumpv.	0,5676	0,0865	15,25	6	0,0844	14,87	„	„	„	„	„	„	0	0
Harnsäure . . . . .	0,5196	0,0047	0,90	—	—	—	—	unlös.	unlös.	0	0	bläulich	0	0
Auspumpv.	0,5423	0,0031	0,57	2	0,0002	0,04	—	„	„	0	0	„	0	0

Wie Aminosäuren und Säureamide zeigen auch die untersuchten zwei Eiweißstoffe (mit Ausnahme der Diphenylaminreaktion) negativen Ausfall der Reaktionen, wiewohl das Stickoxyd angegriffen hat, wie aus den Gewichtsverhältnissen hervorgeht (siehe vorstehende Tabelle).

In dieser letzten Gruppe zeigen die Stoffe entsprechend den Verschiedenheiten ihrer Konstitution auch größere oder geringere Unterschiede in dem Verhalten gegen Stickoxyd. Das Hauptergebnis dieser Versuche liegt für mich darin, daß auch diese Stoffe in ihrem Verhalten gegen die angewendeten Reagenzien der Stickoxyd-Diastase mehr oder minder näher kommen, am nächsten vielleicht das Acetanilid, ohne daß je auch nur halbwegs eine Übereinstimmung in allen wesentlichen Punkten konstatiert werden könnte.

Halte ich nun zusammen, daß

1. Keiner der untersuchten Stoffe nach der Einwirkung von Stickoxyd dasselbe auffallende Verhalten zeigt wie die Stickoxyd-Diastase, daß

2. Die wirksame Atomgruppe der Diastase durch Stickoxyd angegriffen wird, daß insbesondere

3. Aus Kohlenhydraten zwar Diastase entstehen kann, die Kohlenhydrate aber nach der Einwirkung von Stickoxyd nicht dasselbe Verhalten zeigen wie Diastase, so ergibt sich die begründete Vermutung, daß der wirksamen Atomgruppe eine ungewöhnliche Konstitution zukommt, welche mit keiner der untersuchten gewöhnlichen Atomgruppen übereinstimmt.

---