5. Versuchenswerth ist der Gebrauch der Salicylsäure in allen Krankheitsfällen, in denen wir annehmen dürfen, dass dieselben durch kleinste Organismen erregt werden. Hier könnte sie sogar als Prophylacticum in Betracht kommen.

Bei der Diphtheritis scheint sie nicht blos eine grosse Heilkraft zu entfalten, sondern auch den Verlauf der Krankheit wesentlich abzukürzen.¹⁾ Ich behalte mir vor, falls sich meine Erfahrungen über diesen Gegenstand noch erweitert haben, nochmals darauf zurückzukommen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der kgl. Industrieschule zu Nürnberg.

I.

Ueber den Nachweis von salpetriger Säure und Salpetersäure im Wasser;

von

Hermann Kaemmerer.

In der Zeitschrift für analytische Chemie 12, 377²⁾ habe ich über den sicheren Nachweis von salpetriger Säure

¹⁾ Als ich vor wenigen Wochen die aus meinen chemischen Beobachtungen über die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure geschöpfte Ueberzeugung aussprach (s. S. 20), dass diese Verbindung, in passender Form innerlich gegeben, ein vorzügliches Heilmittel besonders für contagiöse Blutkrankheiten sein müsse, erwartete ich nicht, dass diese Hoffnung so schnell in Erfüllung gehen würde, wie sie durch obige „praktische Beobachtungen“ von Hr. Dr. W. Wagner für Diphtheritis realisirt worden ist.

Ich zweifle nicht, dass auch bei Scharlach, Masern, Pocken etc. die Salicylsäure nach innerlichem Gebrauch sich als Heilmittel bewährt.

H. K.

²⁾ Auch in meiner kurzen Anleitung zu chemischen Wasseruntersuchungen im deutschen Medicinalkalender von Dr. Martius.

bei Wasseruntersuchungen eine Notiz veröffentlicht, welche darauf hinzuweisen bezweckte, dass man nur die durch Essigsäure, nicht aber die durch Schwefelsäure und Jodkaliumstärke in einem natürlichen Wasser entstehende Bläuung als durch salpetrige Säure verursacht ansehen dürfe, da durch Zersetzung vorhandener Nitrates durch die Schwefelsäure freie Salpetersäure entstehen und diese durch im Wasser enthaltene organische Stoffe zu salpetriger Säure reducirt, und auf diese Weise in manchen Fällen scheinbar salpetrige Säure gefunden werden könne, wo ursprünglich keine vorhanden war. Ich führte die von mir gemachte Beobachtung an, dass häufig Brunnenwässer mit Essigsäure und Jodkaliumstärke keine Spur einer Bläuung zeigten, während nach Zusatz von Schwefelsäure eine solche nach wenigen Minuten sehr schwach eintrat und in kurzer Zeit sehr intensiv wurde. Ich erklärte dies Verhalten mit der Annahme, dass solche Wässer keine salpetrige Säure präformirt enthielten, wohl aber grosse Mengen Salpetersäure und kräftig reducirend wirkender organischer Stoffe, die frei gewordene Salpetersäure durch die letzteren erst zu salpetriger Säure reducirt werde, und empfahl deshalb bei Wasseruntersuchungen zuerst zur Prüfung auf salpetrige Säure Essigsäure und Jodkaliumstärke zuzusetzen, und falls dadurch keine Bläuung hervorgerufen werde, den weiteren Zusatz nur einiger Tropfen Schwefelsäure. Trete hierauf nach kurzer Zeit eine rasch zunehmende Bläuung ein, so beweise diese das gleichzeitige Vorhandensein von Nitraten und leicht zersetzbaren, also unzulässigen organischen Stoffen. Schliesslich soll durch Zusatz von Zinkstaub aus der eintretenden Intensität der Bläuung ein Schluss auf die Menge der vorhandenen Nitrates gezogen werden.

Meine Angaben riefen nun verschiedene Einwände hervor, deren Beleuchtung vorliegende Mittheilung bezweckt.

Zunächst hat R. Fresenius in demselben Hefte seiner Zeitschrift, die meine Notiz enthielt, über denselben Gegenstand eine Mittheilung veröffentlicht. Auf meinen Au-

gaben fussend, findet Fresenius zur Entbindung der salpetrigen Säure ebenfalls nur Essigsäure geeignet, allein meine directe Prüfungsweise von zu geringer Empfindlichkeit; er empfiehlt deshalb nach dem Zusatz der Essigsäure zu destilliren, und das Destillat über Jodkaliumstärke, die mit Schwefelsäure versetzt ist, aufzufangen, da sich auf diese Art weit geringere Mengen von salpetriger Säure als nach der von mir befolgten erkennen lassen.

Später veröffentlichte F. Fischer (Dingler's polyt. Journal 112, 405) eine Reihe von Versuchen, durch welche meine Erkennungsweise der salpetrigen Säure sich als „unbrauchbar“ erwiesen haben soll, da sie zu wenig empfindlich sei. Dagegen empfiehlt Fischer das Verfahren von Fresenius „als das zuverlässigste und auch empfindlichste aller bisher bekannten“.

Der Vorschlag von Fresenius drängt zunächst die Frage auf, ob die grössere Empfindlichkeit, welche er der Reaction durch die Destillation gab, nicht durch andere sehr gewichtige Fehlerquellen erkauft sei. Es sind deren mehrere möglich:

1) es könnte beim Erwärmen durch Reduction von Nitraten durch vorhandene organische Stoffe salpetrige Säure entstehen, und deshalb nach dem Fresenius'schen Verfahren salpetrige Säure auch da gefunden werden, wo solche nicht präexistirte;

2) könnte vorhandene salpetrige Säure durch Essigsäure entbunden, aber während des Erwärmens weiter durch organische Stoffe zu Stickoxyd, Stickstoff oder Ammoniak reducirt, und somit möglicherweise übersehen werden, wo sie wirklich vorhanden, ja wo sie in relativ reichlichen Mengen vorhanden ist.

Fresenius hat diese Bedenken nicht aufgeworfen und keinerlei Prüfung unterzogen. Auch Fischer entgingen dieselben, und fanden bei dessen „Belegversuchen“ keine Berücksichtigung.

Ich hatte diesen Fragen schon seit längerer Zeit bei Ausführung der nach Hunderten zählenden Wasserunter-

suchungen, welche ich hier im Auftrage der städtischen Behörden ausführte, Aufmerksamkeit geschenkt, weil es mir oft aufgefallen, und theilweise auch von früheren Beobachtern schon constatirt war, dass die ursprünglich vorhandene salpetrige Säure in hochgradig durch faulige organische Stoffe verunreinigten Wässern schon bei eintägigem Stehen in der verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur gänzlich verschwinden, und der Gehalt an Salpetersäure beträchtlich abnehmen kann. Ferner hatte ich häufig in den durch Einkochen in der Retorte oder Eindampfen in der Schale bei 100° hergestellten Rückständen auffallend grosse Mengen salpetriger Säure durch Uebergiessen mit Essigsäure und Auftreten der charakteristischen braunen Dämpfe nachweisen können, während sich diese Säure in den ursprünglichen Wässern weder mit Essigsäure und Jodkaliumstärke, noch mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärke durch sofort eintretende Bläuung entdecken liess.

Durch die Angaben von Fresenius wurde ich veranlasst, meine Beobachtungen zu präcisiren, und es ist mir gelungen, dieselben an sechs Brunnenwässern, welche ich neben anderen im Laufe der letzten Monate zufällig untersuchte, in entscheidender Weise wiederholen zu können. Diese Wässer liessen zum Theil schon durch ihre grünliche Färbung einen hohen Gehalt an organischen Stoffen erkennen, und es wurde mir von einigen derselben mitgetheilt, dass Fleisch sich darin roth koche. Sie gaben direct geprüft mit Essigsäure und Jodkaliumstärke auch nach 15 Minuten keine Spur einer Färbung, wohl aber die intensivste Bläuung nach Zusatz von Schwefelsäure und Zinkstaub. Von jedem derselben wurden je 0,5 Liter im offenen Becherglase kochend auf 100 Cc. eingeengt, der erhaltene Rückstand mit destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volum von 500 Cc. gebracht, und abermals mit Essigsäure und Jodkaliumstärke geprüft. 4 Proben gaben nun sofort eine starke Bläuung, zwei derselben eine violette Färbung. Die festen Abdampfrückstände von zweiten dieser Wässer entwickelten

mit Essigsäure braunrothe Dämpfe, die Jodkaliumstärkepapier auf das Intensivste färbten, und schon durch ihre Farbe und Geruch leicht zu erkennen waren.

Es folgt aus diesen Versuchen mit vollkommener Gewissheit, dass in mit Salpetersäure und organischen Stoffen zugleich verunreinigten Wässern (wohl weitaus der häufigst vorkommende Fall!) salpetrige Säure erst durch Kochen entstehen und deshalb die von Fresenius angegebene Methode zum Nachweis der salpetrigen Säure bei Wasseruntersuchungen starke Täuschungen veranlassen kann, mithin als zu diesem Zwecke ungeeignet bezeichnet werden muss.

Da nach diesen Beobachtungen schon die Methode von Fresenius unbrauchbar erschien, hielt ich es zunächst nicht für geboten, sie in Bezug auf die weiteren von mir als möglich bezeichneten Fehler zu prüfen.

Es steht uns somit zur Prüfung auf salpetrige Säure in Wässern nur die eine sichere Reaction zu Gebote, welche ich empfohlen habe. Ueber die Empfindlichkeit derselben hat mein Assistent, Herr Gramp, eine Reihe Versuche ausgeführt, deren Resultate keineswegs so ungünstig ausfielen, wie es Fischer's Versuche und dessen Urtheile erwarten liessen.

Es gaben mit Essigsäure versetzt eine Lösung von

	Grm. KNO_2 im Liter.	Grm. HNO_2 im Liter.	
1.	0,05	0,02765	sogleich eine schwarzblaue Färbung.
2.	0,01	0,00553	„ „ kornblaue „
3.	0,005	0,002765	„ „ stark violette „
4.	0,001	0,000553	„ „ schwach violette „

Dieselben Resultate wurden auch mit Brunnenwässern verschiedener Art erhalten, die an sich keine Reaction mit Jodkalium und Essigsäure gaben, nachdem sie mit entsprechenden Mengen einer Lösung von Kaliumnitrat von bekanntem Gehalte versetzt waren.

Damit ist die Grenze der Reaction keineswegs erreicht,

denn nach längerem Stehen treten auch bei grösserer Verdünnung noch Violettfärbung und Bläuung ein, doch halte ich alle Reactionen mit Jodkaliumstärke, die nicht sofort eintreten, für höchst unsicher, weil schon sehr schwache Säuren das Jodkalium zersetzen, und die frei werdende Jodwasserstoffsäure nicht allein sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft, sondern auch durch das Licht Zersetzung erleidet; weshalb Resultate, die bei Abschluss der Luft erhalten sind, keineswegs als absolut sichere angesehen werden dürfen. Noch weit mehr gilt dies für Versuche mit Anwendung von Schwefelsäure, weil auch die Schwefelsäure bekanntlich noch in sehr grosser Verdünnung (1:4000. Bunsen) zersetzend auf die Jodwasserstoffsäure einwirkt.

Die Grenze der Reaction tritt wahrscheinlich bei dem Grade der Verdünnung der salpetrigen Säure ein, bei der diese in Stickoxyd und Salpetersäure zerfällt. Die Salpetersäure wird gewöhnlich durch die im Wasser enthaltenen Carbonate sofort wieder gebunden. Wenn es gelänge, einen Körper aufzufinden, auf den die salpetrige Säure im Entstehungsmomente und bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt, ehe sie durch das vorhandene Wasser wieder in die zwei auf Jodkalium wirkungslosen Verbindungen zerfällt, und der dann seinerseits Jod aus dem Jodkalium ausscheiden würde, so wäre eine Verschärfung der Reaction möglich. Ich habe von dieser Betrachtung ausgehend, eine Reihe von Versuchen angestellt, und einen solchen Körper in dem bromsauren Natrium gefunden. Setzt man zu einer Lösung von salpetrigsaurem Kalium zuerst etwas Natriumbromat, Jodkaliumstärke und dann Essigsäure, so kann man die salpetrige Säure in doppelt so grosser Verdünnung noch durch sofort eintretende violette Färbung erkennen, als in Lösungen ohne Zusatz von Natriumbromat. Die Violettfärbung tritt bei Anwendung des Natriumbromatos noch augenblicklich auf Zusatz von Essigsäure ein, wenn eine Lösung nur 0,5 Milligrm. KNO_2 oder 0,0002765 Grm. HNO_2 im Liter enthält.

Die Reaction beruht offenbar darauf, dass bromsaures

Natrium oder Bromsäure durch HNO_2 leichter reducirt als K_2J zersetzt wird. Das freiwerdende Brom wirkt dann seinerseits auf das Jodkalium, und bewirkt dadurch die Entstehung der Jodstärke. Auch bei dieser Reaction kann nur eine sofort eintretende Bläuung oder Violettfärbung als solcher durch salpetrige Säure verursacht gelten, denn nach 15—20 Minuten tritt auch zwischen Natriumbromat (resp. Bromsäure) und Jodkalium allein bei Gegenwart von Essigsäure eine Zersetzung ein, die sich durch Violettfärbung kund giebt.

Fresenius bemerkt in der citirten Mittheilung ferner, der Umstand, „dass Kaemmerer öfters Wasser fand, in welchem beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Schwefelsäure Bläuung entstand, während sie beim Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister und Essigsäure keine Reaction gaben,“ lasse sich einfach auch daraus erklären, dass die Reaction bei Zusatz von Schwefelsäure viel empfindlicher ist, als bei Zusatz von Essigsäure.

Darauf lässt sich erwiedern, dass die vermeintliche Verschärfung der Reaction durch Schwefelsäure sich auch durch die zersetzende Einwirkung der Schwefelsäure auf Jodwasserstoffsäure oder die leichtere Zersetzbarkeit der letzteren durch Luft oder Licht bei Gegenwart von Schwefelsäure erklären liesse. Bei Wasseruntersuchungen treten zu diesen noch andere Momente. Nicht allein die Salpetersäure der Nitate wird gleichzeitig mit der Salzsäure aus den Chloriden frei, auch die durch Zersetzung der salpetrigen Säure in Stickoxyd und Salpetersäure entstandene Säure bleibt frei und wirksam auf die Jodwasserstoffsäure, während sie bei Anwendung von Essigsäure gebunden wird. Der letztere Umstand genügte schon, um die verschärfende Wirkung der Schwefelsäure in reinen Nitritlösungen zu erklären. Unzweifelhaft wird die freie Salpetersäure durch viele organische Stoffe, wie sie sich in schlechten Trinkwässern finden, noch leichter reducirt als die gebundene, und Carius¹⁾ hat sogar neuerdings nach-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 174, 14.

gewiesen, dass selbst die gewöhnliche Stärke, d. h. der aus ihr dargestellte Kleister diese Eigenschaft zuweilen in beträchtlichem Grade besitzt. Es erhält dadurch meine Erklärung der Schwefelsäurewirkung starke Stützen, und wird die Möglichkeit der von mir supponirten Reaction, Reducirbarkeit der Salpetersäure durch organische Stoffe schon durch die Beobachtung von Carius über jeden Zweifel gestellt.

Dieser überaus leichten Reducirbarkeit der Salpetersäure hat man überhaupt bisher viel zu geringe Beachtung geschenkt; sie spielt bei Wasseruntersuchungen eine grosse Rolle, und ihre Nichtbeachtung ist eine der Hauptursachen der so verschiedenartigen Beurtheilungen einiger Wasseruntersuchungsmethoden. Dahin gehört in erster Linie die quantitative Bestimmungsmethode der Salpetersäure durch Indigolösung, die gerade dann immer unbrauchbare Resultate liefert, wenn diese am interessantesten wären, nämlich in hochgradig durch organische Stoffe verunreinigten Wässern, denn diese enthalten meist Stoffe, welche die Salpetersäure noch leichter reduciren, als der Indigo. Es sind dies wahrscheinlich die in solchen Wässern in grosser Menge vorkommenden mikroskopischen Organismen und deren nächsten Zersetzungsprodukte, und diese vereiteln trotz aller „Recepte“ zur Ausführung der Bestimmung und trotz aller „Beleganalysen“ die Erzielung brauchbarer Resultate.¹⁾

Ebenso ungünstig wirkt die leichte Reducirbarkeit der Salpetersäure bei den Versuchen, die Menge der organischen Stoffe im Wasser durch Kaliumpermanganat ermitteln zu wollen. Es können dabei eine Reihe von Complicationen eintreten, von denen ich hier nur einer erwähnen will. Während des Erwärmens kann gleichzeitig mit der Permangansäure auch die gebundene oder durch Schwefelsäurezusatz frei gewordene Salpetersäure mit den organischen Stoffen in Reaction treten. Wird nun beispielsweise ein Theil der Salpetersäure zu Ammoniak reducirt, und

¹⁾ Vergl. auch Bemmelen, Zeitschr. anal. Chem. 1872, S. 136.

durch Permangansäure dieses Ammoniak zu Stickstoff und Wasser oxydirt, so erfordert die Oxydation nur halb so viel Sauerstoff von der Permangansäure, als die Salpetersäure bei ihrer Reduction verloren hat. Einige andere Fehlerquellen dieser Methode sind schon oben bei der Besprechung der Einwirkung der Salpetersäure auf organische Stoffe angedeutet. Eine Versuchsreihe mit 40 verschiedenen Brunnenwässern lieferte mir zahlreiche Beweise für die gänzliche Unbrauchbarkeit der Methode bei gleichzeitiger Anwesenheit grösserer Mengen von Nitraten und vielen organischen Stoffen, mag man die Reaction in saurer oder alkalischer Lösung ausführen.

Was nun die Prüfung der Wässer auf Salpetersäure betrifft, so habe ich dafür Schwefelsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die geeignetsten Reagentien empfohlen. Der Zinkstaub bewirkt fast augenblicklich die Reduction des grössten Theiles der Salpetersäure, so dass die Intensität der sogleich eintretenden Bläuung ein brauchbares Maass für die Schätzung der Salpetersäuremengen abgibt. Es war interessant, die Empfindlichkeit auch dieser Reaction kennen zu lernen. Herr Gramp hat darüber eine Reihe Versuche angestellt, deren Resultate hier folgen:

Menge des KNO_3 der HNO_3 im Liter.		
1.	0,01 Grm.	0,006237 Grm. Sogleich violette Färbung, im Ventilkolben nach 15 Minuten starke Bläuung.
2.	0,001 „	0,0006237 „ Sogleich schwache Violett-färbung, nach 15 M. schwache Bläuung. Dieselbe wurde bei Anwendung von HCl statt H_2SO_4 stets intensiver.
3.	0,0005 „	0,0003119 „ Nach 10 M. (Ventilkolben) violette Färbung; nach 30 M. schwache Bläuung.

72 Gramp: Ueber die quantitative Bestimmung der

Versuche mit einer Lösung freier Salpetersäure statt des K_2NO_3 gaben mit diesen völlig übereinstimmende Resultate, während bei Anwendung von Zinkgranalien oder Zinkspähnen statt des Zinkstaubes die Reaction eine weit geringere Empfindlichkeit besitzt.¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich darauf aufmerksam machen, dass bei Prüfung der Empfindlichkeit der Jodreactionen es nicht gleichgültig erscheint, welche Stärkesorte man anwendet, und wie man die Stärkelösung bereitet.²⁾

Wenn man nur die sofort eintretende Färbung als sicher von Salpetersäure herrührend ansieht, so kann man demnach noch nahezu ein Zweimillionstel Salpetersäure mit voller Sicherheit entdecken, eine für die Zwecke gewöhnlicher Wasseruntersuchungen wohl hinlängliche Genauigkeit. Da ausserdem diese Reaction eine grosse Scala der Nüancen bietet und dadurch die beiläufige Schätzung des Grades der Verunreinigung mit Nitraten ermöglicht, während dies bei den übrigen Methoden, besonders der ausserordentlich empfindlichen Brucinreaction, nicht in dem Maasse der Fall ist, so empfehlen sich Schwefelsäure oder Salzsäure, Jodkaliumstärke und Zinkstaub als die weitaus zweckmässigsten Reagentien zum Zwecke der qualitativen Wasseruntersuchung.

II.

Ueber die quantitative Bestimmung der Salpetersäure, besonders im Wasser;

von

Friedrich Gramp.

Die quantitative Bestimmung der Salpetersäure ist stets eine lästige und zeitraubende Operation gewesen, da

¹⁾ Vergl. Carius l. c.

²⁾ Vergl. Nägeli. Ann. Chem. Pharm. 178, 218.