

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 29.

Ueber Mercurisalicylsäure und die Millon'sche Reaction.

Von C. J. Lintner.

(Mittheilung aus dem gährungsschem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München.)

Vor einigen Jahren hat J. Brand¹⁾ darauf aufmerksam gemacht, dass sich zum Nachweis eines Salicylsäurezusatzes zu stark dunklen Bieren die Millon'sche Reaction empfiehlt, da die Eisenchloridreaction wegen eines etwaigen Gehaltes solcher Biere an Maltol zu einer Täuschung Veranlassung geben kann. Hierdurch war der Anstoss gegeben, dass die Reaction, welche fast nurmehr zum Nachweis von Eiweisskörpern Verwendung fand, nun auch wieder häufiger zur Erkennung der Salicylsäure dient. Für die Ausführung derselben ist es nun einigermaassen störend, dass das nach Millon's Vorschrift durch Auflösen von Quecksilber in kalter Salpetersäure bereitete Reagens bei der Aufbewahrung seine Wirksamkeit einbüsst, dass aber auch das frisch bereitete Reagens hauptsächlich in Bezug auf seinen Gehalt an salpetriger Säure eine wechselnde Zusammensetzung und dadurch einen verschiedenen Grad der Empfindlichkeit aufweist. Diesem Mangel gedachte ich durch eine Untersuchung über den Verlauf der Reaction, worüber Genaueres bisher nicht vorliegt²⁾ zu begegnen. Über die in dieser Richtung angestellten Versuche, welche ich zwar noch nicht als abgeschlossen betrachte, welche aber immerhin geeignet sind, den Chemismus der Reaction klar zu legen, soll nun im Folgenden berichtet werden.

Die wirksamen Bestandtheile des Reagens sind nach Millon und Anderen Mercuri- und Mercuronitrat und salpetrige Säure. Für die Untersuchung der Reaction erschien es zweckdienlich, einmal Lösungen von bestimmtem Gehalt anzuwenden, dann die Einwirkung von Mercurinitrat und salpetriger Säure getrennt bez. nacheinander vorzunehmen, um den Einfluss eines jeden dieser Bestandtheile auf den Verlauf der Reaction für sich zu beobachten. Das Mercuronitrat wurde zunächst ausser Acht gelassen. Wie

sich später herausstellte, betheiligt sich das-selbe auch nicht direct an der Reaction.

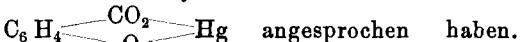
Zu den Versuchen dienten folgende Lö-sungen:

1. eine 10 proc. Mercurinitratlösung, wel-
che in der Weise bereitet wurde, dass man
10 g käufliches Mercurinitrat mit 90 ccm
Wasser nahe zum Kochen erhitzte und
tropfenweise soviel reine Salpetersäure
(s. g. 1,4) zusetzte, bis bei sorgfältigem Um-
rühren und Zerdrücken der festen Partikel-
chen mit dem Glasstab eben alles basische
Salz gelöst war, worauf man abkühlte und
zu 100 ccm auffüllte,

2. eine 1 proc. Lösung von Natrium-
nitrit (1 g NO_2Na in 100 ccm Wasser),

3. verdünnte Salpetersäure (10 ccm NO_3H
s. g. 1,4 zu 100 ccm) oder gew. verdünnte
Schwefelsäure 1 : 3.

Fügt man zu einer wässerigen Salicyl-
säurelösung etwas Mercurinitratlösung, so
bleibt die Lösung bei entsprechender Ver-
dünnung klar. Kocht man die klare Lö-
sung, so trübt sie sich plötzlich und setzt
beim Stehen einen weissen, ungemein fein-
pulverigen Niederschlag ab. Die Trübung
tritt noch kräftig auf mit 1 mg Salicylsäure
in 10 ccm Wasser. Die nähere Untersuchung
dieses Niederschlages ergab, dass es sich
in demselben um einen Körper handelte,
welchen Lajoux und Grandval¹⁾ bereits
beschrieben und als basisches Queck-
silbersalicylat von der Formel



Mit dieser Formel steht jedoch das Verhalten
des Körpers nicht im Einklang; denn das
Quecksilber ist in demselben nicht ohne
Weiteres nachweisbar, es ist, wie Lajoux
und Grandval bereits angegeben haben,
vollständig verbüllt (complètement dissimulé),
d. h. es giebt mit Natronlauge und mit
Kaliumjodid die charakteristischen Ionen-
reactionen nicht. Der Körper zeigt eben
Eigenschaften, welche charakteristisch sind
für Substanzen mit Quecksilber-Kohlenstoff-
bindungen, wie solche von Pesci, K. A.
Hofmann, Ley und Anderen dargestellt
und studirt wurden.

Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol

¹⁾ Z. Brauw. 1893, 303; 1894, 131.

²⁾ Conf. Dr. Emil Nickel. Die Farbenreac-
tionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl.

und Äther unlöslich, fast unlöslich in verdünnten Säuren. In Salpetersäure s. g. 1,4 löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei gelindem Erwärmen unter Zersetzung mit blutrother Farbe. In Natronlauge löst sie sich leicht und wird auf Zusatz von Säuren als voluminöser weisser Niederschlag wieder gefällt. In überschüssigem Schwefelammon löst sie sich ebenfalls leicht auf. In Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff behandelt liefert sie ein weisses Sulfid, das erst bei mehrtägiger Berührung mit Schwefelwasserstoff schwarzes Quecksilbersulfid abscheidet.

Die Auflösung der Verbindung in Natronlauge betrachten Lajoux und Grandval als einen rein „physikalischen“ Vorgang. Dieser Auffassung steht jedoch die That-sache entgegen, dass ein Molekül derselben ein Atom Natrium zu binden vermag, wie sich durch Auflösen der Verbindung in überschüssiger Normalnatronlauge und Zurücktitriren mit $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator nachweisen lässt.

0,74 g der Quecksilerverbindung wurden unter Zusatz von Wasser in 10 ccm Normalnatronlauge gelöst und mit $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure zuletzt unter Erwärmung zurücktitriert. Zum Zurücktitriren wurden 15,4 ccm der Säure verbraucht; somit ist eine 4,6 ccm $\frac{1}{2}$ -Normalschwefelsäure entsprechende Menge Natrium von der angewendeten Substanzmenge gebunden worden oder 6,87 Proc., berechnet 6,84 Proc. (für $C_7H_4HgO_3$). Das „basische Mercurisalicylat“ von Lajoux und Grandval ist daher als eine Verbindung, in welcher Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, aufzufassen und als Mercurisalicylsäure zu bezeichnen.

Mercurisalicylsäure entsteht mit grosser Leichtigkeit aus dem Mercurisalicylat, welches durch Fällen einer Lösung von Natriumsalicylat mit einer entsprechenden Menge Mercurinitratlösung als leicht auswaschbarer Niederschlag erhalten wird. Letzterer stellt nach dem Trocknen auf Thon und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure ein schneeweisses, in Wasser wenig lösliches und sich nur schwierig benetzendes Pulver dar. Wie Lajoux und Grandval bereits angegeben haben, wird das Mercurisalicylat durch Hitze zersetzt. In welcher Richtung die Zersetzung stattfindet, haben sie jedoch nicht mitgetheilt. Nun, jedenfalls zerfällt das Mercurisalicylat beim trocknen Erhitzen ebenso wie beim Kochen mit Wasser glatt in Salicylsäure und Mercurisalicylsäure nach der Gleichung: $(C_7H_5O_3)_2Hg = C_7H_4HgO_3 + C_7H_6O_3$.

Erhitzt man etwas Mercurisalicylat bei 110° im Trockenschrank, so löst sich die Substanz schon nach wenigen Stunden in Natronlauge und in Schwefelammon auf, enthält also kein Salicylat mehr, welches mit diesen Reagentien sofort gelbes Quecksilberoxyd bez. schwarzes Sulfid abscheidet. Je nach der Erhitzungsdauer besteht bei offenem Erhitzen der Rückstand aus einem Gemenge von Mercurisalicylsäure mit mehr oder weniger Salicylsäure. Bei anhaltendem Erhitzen kann die Salicylsäure fast völlig verflüchtigt werden. Die letzten Reste zu verjagen, scheint indessen schwierig zu sein; wenigstens ist dies bei einem quantitativ durchgeföhrten Versuche selbst bei mehrfätigem Erhitzen zuletzt auf 120° nicht vollkommen gelungen; statt der berechneten 29,1 Proc. betrug der Gewichtsverlust 23,6 Proc. Der Erhitzungsrückstand (0,973 von 1,273 g Salicylat) musste somit unter der Annahme, dass er lediglich aus Mercurisalicylsäure und Salicylsäure bestand, von ersterer 92,8 Proc. und von letzterer 7,2 Proc. enthalten. Dieser Zusammensetzung entsprechend mussten bei der wie oben ausgeführten Titrirung 7,55 Proc. Natrium gebunden werden, der Versuch ergab 7,33 Proc. Wie bereits erwähnt, wird auch durch Kochen mit Wasser das Mercurisalicylat in Mercurisalicylsäure und Salicylsäure zersetzt, wie Lajoux und Grandval gezeigt haben. Auch dieser Vorgang verläuft anscheinend glatt. 1,098 g Mercurisalicylat wurden $\frac{1}{2}$ Stunde mit 250 ccm Wasser gekocht, der Rückstand auf ein gewogenes Filter filtrirt, mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaction im Filtrate gewaschen, mit Alkohol und Äther entwässert, getrocknet und gewogen. Der Rückstand betrug 71,4 Proc., berechnet 70,9 Proc.

Zur Darstellung der Mercurisalicylsäure geht man wohl am besten von dem Mercurisalicylat aus, welches man durch Erhitzen und darauf folgendes Auskochen mit Wasser oder auch direct durch Auskochen in die Mercurisalicylsäure überführt. Lajoux und Grandval verfahren derart zur Darstellung ihres „basischen Salicylats“, dass sie in die kochend heisse Lösung von Salicylsäure die berechnete Menge frisch gefällten und gut ausgewaschenen Quecksilberoxyds portionenweise eintragen, wobei darauf zu achten ist, dass erst eine neue Quantität eingetragen wird, wenn die vorhergehende verbraucht, die Gelbfärbung verschwunden ist. Das Verfahren dürfte indessen nicht so einfach zum Ziele führen, wie das vom Salicylat ausgehende; wenigstens lassen die Angaben der französischen For-

scher, welche dahin geben, dass je nach der Ausführung des Verfahrens ein etwas verschiedenes Resultat erzielt wird, dieses vermuten.

Kocht man nun eine sehr kleine Menge von Mercurisalicylsäure mit Wasser, fügt etwas verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure¹⁾ zu — event. unter nochmaligem Aufkochen — bis zur Klärung der Flüssigkeit, so entsteht auf Zusatz von Natriumnitritlösung — ein Überschuss ist zu vermeiden — eine mehr oder weniger intensive Gelbfärbung, welche auf Zusatz von Mercurinitratlösung in die Rothfärbung der Millon'schen Reaction umschlägt. Beim Erhitzen von Salicylsäurelösung mit dem Millon'schen Reagens wird der Vorgang daher folgender sein: Durch das Kochen mit Mercurinitratlösung wird zunächst Mercurisalicylsäure gebildet. Diese liefert mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung, welche bei Gegenwart von Mercurinitrat mit rother Farbe löslich ist. Die Zwischen- und Endproducte der Reaction sind Mercuriverbindungen mit Quecksilber-Kohlenstoffbindungen.

Mercurisalicylsäure färbt sich zuweilen schon beim Trocknen jedenfalls unter dem Einfluss in der Luft vorhandener, salpetriger Säure rosa. Gleichwohl ist es bei der an Unlöslichkeit grenzenden Schwerlöslichkeit der Mercurisalicylsäure nicht so leicht, grössere Mengen derselben mit salpetriger Säure in Reaction zu bringen. Am besten verfährt man zu diesem Zwecke in der Weise, dass man Mercurisalicylsäure in Natronlauge löst, dieser Lösung eine äquivalente Menge Natriumnitrat zusetzt und mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert. Der momentan weiss ausfallende Niederschlag färbt sich rasch roth, dann violett und stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein rothbraunes Pulver dar. In Natronlauge löst er sich mit rothgelber Farbe. Er ist quecksilberhaltig und giebt die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosoverbindungen. In mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser löst er sich mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Mercurinitratlösung in Roth übergeht. Einen ähnlichen, wenn nicht denselben Körper in reinerem Zustande erhält man durch Kochen einer Lösung von Mercurisalicylat in Natriumnitritlösung als braunen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit sich prachtvoll roth färbt.

Nach Almén²⁾, welcher gezeigt hat, dass

¹⁾ Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure wird die Verbindung zersetzt.

²⁾ Jahresber. über die Fortschr. d. Chemie 1878, p. 1079.

die Millon'sche Reaction zum Nachweis von Salicylsäure und Phenol sehr geeignet ist, käme die Reaction dadurch zu Stande, dass sich beim Kochen jener Verbindungen mit dem Reagens ein gelber Niederschlag von basischem Quecksilbersalz bildet, der in Salpetersäure sich mit tiefrother Farbe löst. Almén's Substanz dürfte aus einem Gemenge von Mercurisalicylsäure und basischem Quecksilbernitrat bestanden haben.

Die wirksamen Bestandtheile des Millon'schen Reagens sind lediglich Mercurinitrat und salpetrige Säure neben Salpetersäure. Meruronitrat spielt insofern bei der Reaction keine Rolle, als das Quecksilber in der Oxydulform sich an derselben nicht betheiligen kann. Es tritt zwar beim Kochen von Salicylsäure mit Meruronitratlösung und salpetriger Säure auch Rothfärbung ein; allein dieselbe ist eben auf zunächst entstehende Mercurisalicylsäure zurückzuführen. Die salpetrige Säure bewirkt nämlich, dass Quecksilber aus der Mercuroform in die Mercuriform übergeführt wird, wodurch natürlich die Bedingung zur Bildung von Mercurisalicylsäure erfüllt ist. Dass das Quecksilber in der Oxydulform sich nicht an der Millon'schen Reaction betheiligt, ist auch daraus zu schliessen, dass Mercurosalicylat weder durch Erhitzen noch durch Kochen mit Wasser verändert wird. Wenn man etwas Mercurosalicylat in Wasser vertheilt aufkocht, verdünnte Schwefelsäure zusetzt, auf gewöhnliche Temperatur abkühlt und nun Natriumnitrit- und Mercurinitratlösung hinzufügt, so tritt gar keine oder nur eine ganz schwache Rosafärbung ein, während bei dem in gleicher Weise ausgeführten Versuch mit Mercurisalicylat die Reaction intensiv auftritt. Wenn Millon und Andere beobachtet haben, dass das Meruronitrat auf die Intensität der Reaction einen günstigen Einfluss ausübt, so lässt sich dieses wohl darauf zurückführen, dass bei einem Mangel an salpetriger Säure, wie er bei dem nach Millon bereiteten Reagens leicht vorkommen kann, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Oxydul beim Kochen der Lösung wieder salpetrige Säure entsteht.

Nach alledem erscheint es kaum zweifelhaft, dass die Farbenreactionen mit dem Hoffmann'schen¹⁾ und mit dem Plugge'schen Reagens — ersteres eine salpetrige Säure enthaltende Lösung von Mercuri-, letztere eine solche von Meruronitrat — auf dem gleichen Vorgange beruhen, wie die Millon'sche Reaction. Wenn hie und da

¹⁾ Siehe Nickel, I. c. p. 12.

bald mit dem einen, bald mit dem anderen Reagens eine intensivere Färbung erzielt wurde, so mag das von der sehr ungleichmässigen und wechselnden Zusammensetzung jener Reagentien herrühren.

Statt das Millon'sche Reagens durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure zu bereiten, empfiehlt es sich, Lösungen von Mercurinitrat und von Natriumnitrit getrennt bereit zu halten und dieselben für den jeweiligen Gebrauch unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zu mischen oder sie besser nach einander anzuwenden.

Zur Prüfung auf Salicylsäure verfährt man zweckmäßig folgendermaassen:

Man kocht die zu prüfende Lösung im Reagirrörchen mit ein paar Tropfen der 10 proc. Mercurinitratlösung bis zu 2 Minuten, fügt 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zu — event. unter Aufkochen — und nun — unter Vermeidung eines Überschusses — tropfenweise Natriumnitritlösung. Gewöhnlich wird schon nach dem ersten Tropfen die Rothfärbung eintreten. Beim Abkühlen nimmt die Intensität der Färbung meist noch zu, worauf dieselbe auch bei tagelangem Stehen der Flüssigkeit unverändert bleibt. Statt mit Schwefelsäure, kann man natürlich auch mit verdünnter Salpetersäure ansäuern; allein die Reaction büssst dadurch an Empfindlichkeit etwas ein. Der Farbenton, welcher bei Anwendung von Schwefelsäure ein blaurother ist, wird durch die Salpetersäure in gelbroth verändert, so dass die Reaction bei einer Verdünnung von 1 : 500 000 kaum mehr wahrnehmbar ist. Zum Vergleiche wurde die Reaction in verschiedenen Verdünnungen auch mit frisch nach Millon's Vorschrift bereitetem Reagens ausgeführt. Die Färbungen traten hierbei durchweg weniger schön in die Erscheinung, als bei obigem Verfahren und verblassten in starker Verdünnung nach kurzer Zeit.

Nach Almén¹⁾ ist die Millon'sche Reaction auf Salicylsäure noch empfindlicher als die Eisenchloridreaction, für welche er die Empfindlichkeitsgrenze bei einer Verdünnung von 1 : 1 Million fand. Nach meinen Erfahrungen wird man indessen im Allgemeinen die Empfindlichkeitsgrenze für beide Reagentien bei einer Verdünnung von 1 : 500 000 annehmen müssen. In dieser Verdünnung ist die durch Mercurinitrat und salpetrige Säure hervorgerufene Rothfärbung noch sehr gut erkennbar und zwar deutlicher als die mit Eisenchlorid bewirkte

Färbung. In der Verdünnung von 1 : 1 Million erhält man die Färbungen nur ausnahmsweise mit genügender Deutlichkeit.

Der Wirkungskreis der Millon'schen Reaction ist bekanntlich ein ziemlich ausgedehnter; er umfasst eine ganze Reihe aromatischer Monoxyverbindungen und die Eiweisskörper, welche jenen Verbindungen ähnliche Atomgruppen enthalten mögen. Man wird nun in der Annahme nicht fehl gehen, dass in allen Fällen im ersten Stadium der Reaction der Mercurisalicylsäure ähnliche Quecksilberverbindungen gebildet werden, d. i. eben Körper mit Quecksilber-Kohlenstoffbindungen.

Bei den Eiweisskörpern scheint die Bildung solcher Körper besonders leicht vor sich zu gehen, wie folgende Beobachtung vermuten lässt. Eine Albuminlösung — aus getrocknetem Eieralbumin bereitet — wurde mit Mercurinitrat bei gewöhnlicher Temperatur gefällt und der entstandene Niederschlag bis zum Verschwinden der Diphenylaminreaction auf Salpetersäure ausgewaschen. Der Niederschlag löste sich in Natronlauge klar, ohne dass Quecksilberoxyd abgeschieden wurde. Beim Trocknen auf Thon und schliesslich über Schwefelsäure im Vacuum färbte er sich röthlich. Die getrocknete Masse wurde nun fein gepulvert in verdünnter Natronlauge gelöst und der Lösung Natriumnitrit zugefügt. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel ein weisser, sich rasch röthlichgelb färbender Niederschlag, welcher mit Mercurinitratlösung eine schöne blaurothe Färbung annahm. Die getrocknete Albuminquecksilberverbindung zeigte somit ein der Mercurisalicylsäure ganz analoges Verhalten, während allerdings der frisch gefällte, nicht getrocknete Niederschlag die Reaction nicht gab. Es ist daher anzunehmen, dass das Quecksilber beim Trocknen des Niederschlags wenigstens theilweise in die für das Zustandekommen der Reaction günstigen Bindungsverhältnisse übergegangen ist.

Zur Ausführung der Millon'schen Reaction mit Eiweisskörpern kann man in derselben Weise verfahren, wie bei der Prüfung auf Salicylsäure. Man kocht die Lösung oder die in Wasser suspendirte Substanz mit etwas der Mercurinitratlösung, setzt ein paar Tropfen verdünnte Schwefelsäure oder Salpetersäure und Natriumnitritlösung zu und kocht noch einmal auf. Hat man eine grössere Reihe von Reactionen auszuführen, so kann man sich das Reagens auch durch Mischen gleicher Raumtheile der 10 proc. Mercurinitratlösung, 1 proc. Natriumnitritlösung und verdünnten Schwefelsäure (1 : 3)

¹⁾ l. c.

oder Salpetersäure (s. o.) bereiten¹⁾. Die Eiweisskörper reagieren mit Mercurinitrat und salpetriger Säure auch bei gewöhnlicher Temperatur. Nach kürzerer oder längerer Zeit — je nach der Concentration der Lösung — erhält man purpur- oder kermesrothe flockige Niederschläge, welche sich verhältnissmässig leicht auswaschen lassen und in Alkalilauge mit rothgelber Farbe löslich sind. Um Eiweiss in Samenkörnern u. dgl. nachzuweisen, bedient man sich zweckmässig eines Reactionsgemisches von 5 Vol. Mercurinitratlösung, 1 Vol. Natriumnitritlösung und 1 Vol. verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure. Legt man beispielsweise Längsschnitte von Gerstenkörnern in das Gemisch, so färben sich die Schnittflächen allmählich rothviolett, wobei die Kleberschicht und der Embryo in der Färbung deutlich hervortreten; die Spelze färbt sich dunkelbraunroth. Da man bei der neuen Ausführung der Millon'schen Reaction sehr beständige Färbungen erzielt, so lag der Gedanke nahe, dieselbe zu einer colorimetrischen Bestimmung des Eiweissgehaltes von Körnerfrüchten u. dgl. auszubilden. Versuche in dieser Richtung führten jedoch bisher nicht zu dem erwünschten Ziele, da ein Unterschied von 1 und selbst mehr Proc. im Eiweissgehalt den Grad der Färbung nicht mehr deutlich beeinflusste.

Die Untersuchung über die Mercurisalicylsäure und ähnliche Quecksilberverbindungen, welche die Millon'sche Reaction geben, soll fortgesetzt werden.

München, im Juni 1900.

Kritische Studien über die wichtigsten Reagentien zum Nachweis der salpetrigen Säure im Wasser.

Von Dr. H. Mennicke.

Durch die Veröffentlichungen von H. Erdmann¹⁾ ist das Interesse der Hygieniker neuerdings wiederum auf die salpetrige Säure im Trinkwasser hingelenkt worden, und namentlich E. Schaeer²⁾ hat einen bemerkenswerthen Beitrag zur Klarstellung dieses Problems geliefert. Es kann aber nicht oft genug betont werden, dass die wichtige Frage nach der hygienischen Bedeutung der salpetrigen Säure im Wasser

¹⁾ Man nimmt 1—2 Tropfen des Gemisches auf 1 ccm der zu prüfenden Lösung und kocht 2 Minuten.

²⁾ Diese Zeitschrift 1900, S. 33. Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 210.

³⁾ Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 1232.

durch rohe qualitative Proben in keiner Weise gefördert werden kann. Was uns noth thut, sind einwandfreie Methoden zur quantitativen Bestimmung der hier in Betracht kommenden sehr geringen Mengen salpetriger Säure. Dies hat nicht nur G. Romijn³⁾ in seinen oberflächlichen Bemerkungen verkannt, sondern auch in dem namentlich die älteren Ansichten Fluegge's wiedergebenden Aufsatz von L. Spiegel⁴⁾ herrscht in dieser Hinsicht nicht genügende Klarheit. Spiegel fand die Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens geringer als die von Jodkaliumstärkelösung. Auf Grund wiederholter Versuche möchte ich erwiedern, dass hier ein Versehen vorliegen muss, und dass die Spiegel'sche Kritik überhaupt einen etwas einseitigen Eindruck macht. Sein Vorschlag, Kreosot oder Guajakol speciell als für Laien berechnete Reagentien auf $N_2 O_3$ zu verwenden, kann nicht ernst genommen werden; es kommen da zu vielerlei Umstände in Betracht, die hier gar nicht erst erwähnt werden können.

Zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in Verdünnungen von 1 : 100000 bis 1 : 10 Mill. — bei einem grösseren Gehalt an $N_2 O_3$ als 1 : 100000 giebt die Methode von Feldhaus-Kubel (Tit. mit $KMnO_4$) genaue Resultate — sind gebräuchlich:

Jodkaliumstärkelösung,
Zinkjodidstärkelösung,
das Griess'sche⁵⁾ und
das Riegler'sches Reagens.⁶⁾

Dazu kommt in der neuesten Zeit Erdmann's Amidonaphtol-K-säurereagens.

1) Zinkjodid- und Kaliumjodidstärkelösung: Schon an anderer Stelle⁷⁾ habe ich mich darüber ausgesprochen und die Empfindlichkeit der Lösung seinerzeit zu 1 : 50000000 als $NaNO_2$ gefunden: ohne Berücksichtigung der angewandten Versuchswassermenge 1 : 1000000. Es ist bekannt, dass directes Sonnenlicht, Wasserstoffsuperoxyd, Ozon, organische Stoffe und bereits 1 mg $Fe_2 Cl_6 + 12 H_2 O$ in 100 $H_2 O$ und andere oxydirende oder reducirende wirkende Körper in schwefel- oder essigsaurer⁸⁾ Lö-

³⁾ Chemiker-Zeitung 1900, **24**, 145; vergl. Mennicke, daselbst S. 243.

⁴⁾ Berichte der D. chem. Ges. 1900, **33**, 639; Chemiker-Ztg. Repertorium 1900, 113.

⁵⁾ Vergl. diese Arbeit, S. 33.

⁶⁾ Na-naphtionat und β -Naphthol.

Zeitschr. f. analyt. Chemie 1896, **25**, 677.

Zeitschr. f. analyt. Chemie 1897, **26**, 377.

⁷⁾ Diese Zeitschrift 1900, 235.

⁸⁾ Journ. prakt. Chemie **11**, 63.

Zeitschr. f. analyt. Chemie **12**, 377.