

Beweis von der Richtigkeit meiner Analysenmethode geliefert habe, 2. dass Prof. Stutzer in Bonn und Dr. Reitmair später die Sache untersucht und meine Methode als die einzige zuverlässige hingestellt haben, und zwar völlig unabhängig von mir und ohne mein Wissen. Ich kenne die Herren gar nicht und habe nie mit ihnen verkehrt."

"Unter allen diesen Umständen erscheint mir eine erneute Untersuchung wirklich kaum nöthig. Sollten Sie aber doch darauf bestehen, so würde ich, aus Hochschätzung Ihrer Persönlichkeit, es unternehmen, aber erst nach den Herbstferien; bis dahin ist mir jede Viertelstunde zugemessen. Bitte also gütigst die Verzögerung entschuldigen zu wollen."

Auf diesen Brief hat Herr Schultz weder privatim noch öffentlich irgend eine Antwort gegeben. Heut, nach zehn Jahren, glaube ich denselben immer noch als vollgültige Beantwortung auch seiner neuesten Kundgebung ansehen zu dürfen, und übergebe ihn daher der Öffentlichkeit. Eine weitere Rechtfertigung meiner selbst oder meines Collegen Gnehm, der denn doch nicht anders konnte, als meine Veröffentlichung von 1891 mangels jeder Erwiderung von Schultz als maassgebend anzusehen, halte ich für unnöthig und schliesse hiermit diese Erörterung meinerseits ab.

Zürich, Februar 1902.

### Ueber das Verhalten der Salpeter- und salpetrigen Säure zur Brucin-Schwefelsäure.

Von L. W. Winkler.

(Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium des Herrn Prof. C. v. Than, Budapest.)

Herr Prof. Dr. Georg Lunge in Zürich veröffentlichte im I. Hefte des lauf. Jahrganges dieser Zeitschrift unter dem Titel „Über die angebliche Reaction von Brucin auf salpetrige Säure“ eine längere Abhandlung, in welcher er im Gegensatze zu meinen bisherigen Erfahrungen zu dem Schlusse gelangt, dass „Brucin nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure reagirt und dass, wenn man eine Brucin-reaction bei einem salpetersäurefreien Nitrit bekommt, dies daran liegt, dass sich bei der Manipulation selbst aus der salpetrigen Säure Salpetersäure bildet“. Eben deshalb untersuchte ich das Verhalten der Salpeter- und salpetrigen Säure zu Brucin von Neuem, wobei sich unumstösslich ergab, dass die salpetrige Säure mit Brucin noch leichter reagirt als die Salpetersäure.

Auf Grundlage der Versuche von Lunge und Lwoff (Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 346 ff.) habe ich zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Wässern folgendes rasch ausführbares Verfahren angegeben (Die Bestimmung des Ammoniaks, der Salpeter- und salpetrigen Säure in den natürlichen Wässern. Chem.-Ztg. 1899, S. 454 und 1901, S. 586):

Man nimmt zwei je 50 ccm fassende Kölbchen, misst in das eine 10 ccm des zu untersuchenden Wassers, in das andere 10 ccm dest. Wasser. Hierauf giebt man in die Kölbchen je 1 kleine Messerspitze reines Brucin und einige Tropfen Schwefelsäure und setzt endlich (nachdem sich das Brucin gelöst) den Flüssigkeiten je 20 ccm concentrirte Schwefelsäure zu<sup>1)</sup>. Sodann wird zur letzteren Flüssigkeit in noch ganz heissem Zustande so viel Kaliumnitratlösung (1 ccm = 0,1 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) zugetropft, bis beide Flüssigkeiten gleich gelb erscheinen. Die Versuche zeigten, dass die salpetrige Säure sich zur Brucinschwefelsäure gerade so verhält, wie die Salpetersäure, d. h. die heisse Brucinlösung wird von Nitrit- und Nitratlösungen äquivalenter Concentration gleich gelb gefärbt. Enthält also das natürliche Wasser auch salpetrige Säure, so wird dieselbe, in Salpetersäure umgerechnet (Factor 1,42), von der gefundenen Menge der Salpetersäure in Abzug gebracht.

Gerade über diesen letzteren Punkt äussert sich Lunge in seiner anfänglich citirten Abhandlung wie folgt:

„Der Widerspruch zwischen Winkler und mir ist ein unüberbrückbarer; nur einer von uns kann Recht haben. Ich habe diese Sache nochmals vorgenommen und werde in Folgendem erweisen, dass ich Recht habe, d. h. dass Brucin wirklich nur auf Salpetersäure reagirt, nicht aber auf salpetrige Säure, so lange diese nicht in Salpetersäure übergegangen ist.“

Zu meinen jetzigen Versuchen verwendete ich als Grundsubstanz abermals Silbernitrit. Das Präparat wurde folgenderweise dargestellt: Silbernitratlösung wurde mit Kaliumnitratlösung gemengt und der erwachsene krystallinische Niederschlag nach einigen Stunden in einem mit Platinconus verschlossenen Trichter gesammelt und hier mit kaltem Wasser einigemale abgespült. Behufs Reinigung wurde das so dargestellte Präparat in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung zur Krystallisation an einen kalten Ort gestellt.

<sup>1)</sup> Die Schwefelsäure lässt man langsam am Rande des Kölbchens zufliessen, um das Aufkochen der Flüssigkeit, und so einen Verlust an Salpetersäure zu vermeiden.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden wieder im Trichter gesammelt und mit dest. Wasser abgespült, endlich die an den Krystallen noch haftende Flüssigkeit mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt. Das Präparat wurde bei 50° getrocknet und im Dunkeln im Exsiccator aufbewahrt. Auch sämmtliche übrigen Manipulationen wurden mit Ausschluss des Tageslichtes ausgeführt. Das so dargestellte Silbernitrit besteht aus gelblich-weissen feinen nadelförmigen Krystallen; quantitativ und qualitativ untersucht erwies es sich als nitratfrei.

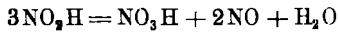
Vom Silbernitrite wurden 0,203 g in lauwarmem Wasser gelöst und die Lösung nach dem Erkalten auf 1000 ccm ergänzt. Von dieser Lösung, welche im Liter 50 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enthält, wurden sodann 100 ccm auf 1000 verdünnt. Mit letzterer, im Liter also 5 mg salpetrige Säure enthaltenden Lösung wurden sodann die Versuche vorgenommen. Lunge legt besonderes Gewicht darauf, dass die Lösungen mit ausgekochtem Wasser bereitet werden; ich verwendete absichtlich kein ausgekochtes Wasser, da, wie aus den am Ende dieser Abhandlung angeführten Daten erhellt, die Lösungen auch bei Anwendung von nicht ausgekochtem Wasser unter einigen Stunden keine in Betracht kommende Veränderung erleiden.

In erster Linie wurde in dieser Lösung die Menge der salpetrigen Säure durch Herrn Dr. L. Ekkert mit oben erwähnter colorimetrischer Methode bestimmt; nach seinen Versuchen beträgt die in Salpetersäure (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) ausgedrückte Menge der salpetrigen Säure in 1000 ccm:

7,1 mg	7,7 mg
7,6 -	7,6 -
6,9 -	7,3 -

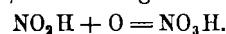
Die 5 mg salpetrige Säure sind mit 7,1 Salpetersäure äquivalent. Ob also die salpetrige Säure als solche oder als in Salpetersäure umgewandelt auf Brucin reagirt, ist vom Standpunkte der Praxis aus irrelevant: von der gefundenen Menge der Salpetersäure ist die der salpetrigen Säure, in Salpetersäure umgerechnet, in jedem Falle in Abzug zu bringen.

Lunge erklärt, dass in diesem Falle die salpetrige Säure sich durch das Wasser auf folgende Weise zersetzt:



und die gebildete Salpetersäure die Reaction giebt. Würde sich die Sache so verhalten, so würden wir, da aus 3 Mol. salpetriger Säure 1 Mol. Salpetersäure entsteht, nur  $\frac{1}{3}$  finden. Durch die oxydirende Wirkung der in der Flüssigkeit gelösten Luft könnte leicht erklärt werden, weshalb die ganze Menge der salpetrigen Säure sich in Salpetersäure

umwandelt. Die Reaction wäre, die intermediären chemischen Umwandlungen ausser Acht lassend, im Endergebniss:



Die Reaction verläuft aber nicht in diesem Sinne, sondern die salpetrige Säure reagirt direct mit Brucin, wie dies aus folgenden Versuchen mit Gewissheit hervorgeht:

20 ccm reine concentrirte Schwefelsäure wurden ccm-weise mit 20 ccm Silbernitritlösung (1000 ccm = 5 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gemengt; nach Zusatz jeder einzelnen Partie Silbernitritlösung wurde die Flüssigkeit vorerst immer wieder vollständig abgekühlt. Die Flüssigkeit wurde in vier gleiche Theile getheilt; zu Theil I wurde keine Schwefelsäure hinzugegeben, zu Theil II 5 ccm, zu III 10 ccm und zu IV 15 ccm concentrirter Schwefelsäure zugefügt. In den vollständig abgekühlten Proben wurde je eine kleine Messerspitze reines Brucin gelöst; es wurde hierbei Folgendes beobachtet:

#### Nitritösbg. Schwefelsäure

I. 1 Vol.	1 Vol.	stark rothe Färbung.
II. 1 -	2 -	rosa Färbung.
III. 1 -	3 -	kaum bemerkbare Reaction.
IV. 1 -	4 -	keine Reaction.

Aus diesen und aus den oben mitgetheilten quantitativen Versuchen ergiebt sich, dass die Reaction sehr wesentlich von der Menge der verwendeten Schwefelsäure, ferner von der Temperatur abhängt; die salpetrige Säure reagirt nämlich bei Anwendung von nicht zu viel Schwefelsäure kräftig mit Brucinlösung, verwendet man aber Schwefelsäure in grossem Überschuss, so dass die salpetrige Säure in Nitrosylschwefelsäure übergeht, so entsteht in der früher abgekühlten Flüssigkeit, wie das schon Lunge gezeigt, keine Reaction.

Dass nicht die in Salpetersäure umgesetzte salpetrige Säure die Reaction erzeugt sondern die letztere selbst, ergiebt sich auch aus folgenden Versuchen:

Von der Silbernitritlösung (1000 ccm = 5 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wurde 1 Vol. mit  $\frac{1}{2}$  Vol. conc. Schwefelsäure gemengt und die Flüssigkeit vollständig abgekühlt. Andererseits wurde auch zu einer Kaliumnitratlösung, die in 1000 ccm 7,1 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthielt (5 mg N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind mit 7,1 mg N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> äquivalent),  $\frac{1}{2}$  Vol. conc. Schwefelsäure gemengt und die Flüssigkeit abgekühlt. Nun wurde in beiden Proben etwas Brucin gelöst; die erste Probe nahm sogleich eine stark rothe Färbung an, während die zweite farblos blieb. Es ist also evident, dass in diesem Falle nur die salpetrige Säure reagirt haben konnte, denn hätte sie sich in Salpetersäure verwandelt, so wäre eben keine Reaction eingetreten.

Die 5 mg salpetrige Säure enthaltende Lösung reagirt auch dann noch genügend kräftig, wenn die Flüssigkeit nach dem Mengen mit  $\frac{1}{4}$  Vol. Schwefelsäure abgekühlt wird, während unter denselben Umständen selbst eine Nitratlösung, die pro 1000 ccm 100 mg Salpetersäure enthält, nicht reagirt.

Auf Grund des Angeführten kann die Reaction mit Brucin sowohl zum Nachweise von salpetriger Säure neben nicht zu viel Salpetersäure, als auch zum Nachweise von Salpetersäure neben salpetriger Säure dienen. Versetzt man nämlich 1 Vol. der zu untersuchenden Lösung mit  $\frac{1}{2}$  Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der abgekühlten Flüssigkeit etwas Brucin, so reagirt — wenn die Menge der Salpetersäure nicht bedeutend ist — nur die salpetrige Säure; die Färbung der Flüssigkeit ist (wenn pro Liter einige mg salpetrige Säure zugegen sind) anfänglich kirschrot; nach einiger Zeit wird sie orange und endlich citronengelb. Tröpfelt man 1 Vol. der zu untersuchenden Lösung zu 3—4 Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der abgekühlten Flüssigkeit etwas Brucin, so reagirt nur die Salpetersäure; die Färbung ist dieselbe wie bei der salpetrigen Säure. Bei der Ausführung letzterer Probe ist eine Gegenprobe mit dest. Wasser vorzunehmen, da die käufliche Schwefelsäure nur ausnahmsweise von Salpetersäure vollständig frei ist. Mengt man endlich zu der zu untersuchenden Lösung 2 Vol. conc. Schwefelsäure und löst in der noch heißen Flüssigkeit etwas Brucin, so reagiren beide Säuren, und zwar fast sogleich mit citronengelber Farbe. Auch in diesem Falle ist eine Gegenprobe angezeigt.

Die folgenden Versuche beziehen sich auf die Haltbarkeit des Natriumnitrits und der freien salpetrigen Säure. Von käuflichem Natriumnitrit wurde circa 0,1 g in Wasser auf 1000 ccm gelöst, sodann von dieser Lösung 100 ccm auf 1000 ccm verdünnt; aus Partien von 100 ccm wurde dann die Menge der salpetrigen Säure mit jenem jodometrischen Verfahren bestimmt, welches Verfasser schon früher empfohlen (loc. cit.). Es wurden, auf 1000 ccm bezogen, 5,98 mg  $N_2O_3$  gefunden. Von der concentrirteren Natriumnitritlösung wurden sodann abermals 100 ccm unter Hinzufügen von 5 ccm conc. Schwefelsäure auf 1000 ccm verdünnt; es enthält also diese Lösung ursprünglich auch 5,98 mg  $N_2O_3$  pro 1000 ccm. Die Bestimmung der salpetrigen Säure wurde von Zeit zu Zeit ausgeführt und ergab folgende Resultate:

	gel. Natriumnitrit in 1000 ccm	gel. freie salpetrige Säure in 1000 ccm
ursprünglich	5,98 mg $N_2O_3$	5,98 mg $N_2O_3$
nach 2 Tagen	5,65 - - -	4,29 - - -
- 7 -	5,60 - - -	1,89 - - -

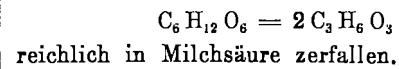
Indem ich hiermit meine Abhandlung schliesse, wende ich mich an Herrn Prof. Dr. G. Lunge mit der Bitte, meine Versuche controliren und das Resultat seiner Untersuchungen in dieser Zeitschrift veröffentlichen zu wollen.

Budapest, den 28. Januar 1902.

### Ueber eine neue Methode zur Analyse der Milchsäure im Magensaft.

Von Alexander Ch. Vournasos, Athen.

Die manchmal im Magen physiologisch vorkommende und in Spuren genau bestimmte Milchsäuremenge hat gar keine Bedeutung, solange der Magen gut functionirt. Wenn aber aus pathologischen Gründen eine durch die Verminderung des Chloridgehalts gekennzeichnete Abnahme der antiseptischen Kraft des Mageninhaltens eintritt und der letztere nicht in normaler Weise entfernt wird, dann findet der die Milchsäuregährung bewirkende Bacillus lacticus die Bedingungen, welche seine Entwicklung begünstigen, unter deren Einwirkung die dem Bacillus als Nährboden dienenden Amyloidsubstanzen im Sinne der Gleichung



Pumpt man einen im obigen Sinne erkrankten Magen  $1\frac{1}{2}$  Stunde nach Verabreichung der Ewald'schen Probemahlzeit aus, so findet sich die entstandene Gährungsmilchsäure in dem ausgepressten Magensaft, aber nicht immer in solchen Mengen, dass ihre Identificirung mit Sicherheit gelingt; und selbst dann, wenn etwas grössere Mengen vorliegen, sind die Resultate der Untersuchungen zweifelhaft, weil ein einwandfreies Reagens zum Nachweis der Säure im Magensaft bisher nicht existirt. —

Die gegenwärtig bevorzugte Methode ist die Uffelmann'sche, welche darauf beruht, dass die amethystblaue Färbung des Reagens durch die Milchsäure noch bei Lösungen von 0,1 Proc. Gehalt sich in Gelb verwandelt.

Aber so einfach diese chromatische Reaction zu sein scheint, so kann sie doch bei einer solchen Untersuchung dem Experimentierenden grosse Schwierigkeiten und Irrthümer verursachen. Wegen der geringen Sensibilität des Reagens würde man ohne Extraction der Säure aus dem Magensaft durch Äther und Verdampfung desselben behufs Concentration kaum ein positives Resultat erzielen, jedenfalls keins, das alle Zweifel ausschlösse, denn die Eigenschaft, das Reagens zu entfärben, besitzen fast alle organischen und anorganischen Säuren, die