

F und *D* (Curve 2). In Amylalkohol, Chloroform und in Mastixlack gelöst, giebt Naphtalinroth bei gleicher Intensität der Färbung dieselbe Fluorescenz und dasselbe Absorptionsspectrum wie in Alkohol, nur erscheint der Streif α ein wenig näher der *D*-Linie, entsprechend dem stärkeren Brechungsvermögen der Lösungsmittel. Ganz verschieden davon erscheint aber das Spectrum des mit Naphtalinroth gefärbten festen Lacks. Dasselbe erinnert eher an das Spectrum des Carmins als an das der alkoholischen Lösung Curve 1. Der Streif α erscheint auffallend schwächer als in Curve 1 und nach rechts hin verschwommen, so dass er ein wenig über die *D*-Linie hinausgreift, β erscheint dagegen relativ stärker (Curve 3). Fluorescenz zeigt der feste Lack nicht. Wieder ein anderes Spectrum liefert das feste Naphtalinroth, wenn man einen Tropfen der alkoholischen Lösung desselben auf einem Glase eindunsten lässt, so dass sich eine feine Schicht bildet. Das Spectrum erinnert noch an das letzterwähnte, β aber erscheint jetzt stärker als α und letzteres ist sehr merklich nach Roth hin gerückt (siehe Curve 4).

Mit Naphtalinroth gefärbte Gelatinhäutchen verhielten sich sehr ähnlich dem festen Farbstoff (siehe Curve 4), nur zeigten sie nicht dessen goldglänzende Oberflächenfarbe. Eine Fluorescenz trat auch hier nicht auf. Papier und Wolle die mit Naphtalinroth gefärbt waren, zeigten den Streifen α des festen Naphtalinroths (Curve 4) im reflectirten wie durchfallendem Licht ziemlich deutlich, von dem Streifen β aber nichts, statt dessen trat ein nach Blau hin steigende, einseitige Gesamtabsorption des Spectrums auf (Curve 5).

Untersuchungen mit anderen Farbstoffen in gleicher Richtung sind im Gange.

Berlin, im März 1878.

157. Peter Griess: Ueber Metadiamidobenzol als Reagens auf salpetrige Säure.

(Eingegangen am 26. März.)

Gelegentlich meiner Beschreibung der gewöhnlichen (1 : 3.5) Diamidobenzoësäure ¹⁾ habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass diese Säure als ein sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden könne, indem dadurch selbst sehr verdünnte Lösungen der letzteren noch intensiv gelb gefärbt werden. Ich fand, dass sich auf diese Weise die salpetrige Säure noch nachweisen lässt, wenn sie sich in einer fünfmillionenfachen Verdünnung befindet und ich gründete hierauf auch eine Methode, um dieselbe quantitativ im Wasser zu be-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLIV, 333.

stimmen. Trotz der mancherlei Vorzüge, welche ich für diese Methode geltend machte, ist sie doch, meines Wissens wenigstens, nur selten auch von anderen Chemikern bei der Wasseranalyse angewendet worden, und es scheint mir fast, als ob dieses dem Umstande zuzuschreiben sei, dass die Diamidobenzoësäure als eine einigermassen mühsam zu erhaltende Verbindung angesehen wird. Diesen Uebelstand berücksichtigend, schien es mir sehr wahrscheinlich, dass sich diese Säure für den in Rede stehenden Zweck durch das ihr in einem gewissen Sinne so nahe verwandte, aber viel leichter zugängliche, ja, wohl immer käuflich zu habende Metadiamidobenzol (Schmelzpkt. 63°) ersetzen lassen müsse. Es ist dieses in der That nun auch der Fall, und es bietet das Metadiamidobenzol noch den weiteren Vorzug dar, dass seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure doppelt so gross ist, als diejenige der Diamidobenzoësäure, da man vermittelst desselben noch 1 Theil salpetrige Säure in 10 Mill. Theilen Wasser, also $\frac{1}{10}$ Mgr. im Liter, und weniger durch die nach kurzer Zeit eintretende Gelbfärbung, deutlich erkennen kann. Am besten kommt das Metadiamidobenzol, in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure gelöst, zur Verwendung. Selbstverständlich ist es erforderlich, dass eine solche Lösung vollkommen farblos sei, was sich sehr leicht durch Behandlung derselben mit etwas Thierkohle erreichen lässt. Die so entfärbte Lösung kann man dann in einem verschlossenen Gefässe monatelang zum Gebrauche aufbewahren, ohne dass sie dabei merklich dunkler wird.

Handelt es sich darum, die salpetrige Säure vermittelst des Metadiamidobenzols quantitativ im Wasser zu bestimmen, so verfährt man genau ebenso wie bei Anwendung von Diamidobenzoësäure und wie sich in der angeführten Abhandlung ausführlich beschrieben findet.

Nach Schönbein ¹⁾ soll die salpetrige Säure (als salpetrigsaures Ammoniak) in manchen thierischen Flüssigkeiten, wie z. B. im Nasenschleim und Speichel enthalten sein, was er daraus schloss, dass dieselben den angesäuerten Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermögen. Wie Gorup-Besanez angiebt (Lehrb. der physiol. Chemie S. 89) ist jedoch diese Reaction, wenigstens bezüglich des Speichels, von Meissner anders gedeutet und auf Wasserstoffhyperoxyd bezogen worden, welches bekanntlich ebenfalls den Jodkaliumstärkekleister zu bläuen vermag. Die Gründe, welche Meissner hierzu veranlassten, sind mir leider nicht bekannt geworden, da ich seine betreffende Originalabhandlung ²⁾ nicht zur Einsicht bekommen konnte. Welcher Art dieselben aber immer auch sein mögen, so können sie doch in keinem Falle stichhaltig sein, was sich aus der von mir beobachteten Thatsache ergibt, dass der Speichel auch dem Diamidobenzol

¹⁾ Jahresber. über die Fortschr. der Chemie 1862, 98.

²⁾ Ber. über die Fortschr. der Anat. und Physiol. im Jahre 1862, S. 253.

gegenüber die Reaction der salpetrigen Säure zeigt, obwohl dieses Reagens, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, durch Wasserstoffhyperoxyd, wenigstens in sehr verdünnten Lösungen, durchaus nicht verändert wird.

Natürlich lässt sich die salpetrige Säure in derselben Weise wie im Wasser auch quantitativ im Speichel bestimmen. Um dabei genaue Resultate zu erhalten, ist es nöthig, den Speichel vorher mit einigen Tropfen Schwefelsäure zu versetzen, dann mit beiläufig dem fünffachen Volumen Wasser zu vermischen und nachher zu filtriren, um ihn vollständig klar zu erhalten. Wollte man denselben unverdünnt anwenden, so würde die durch Metadiamidobenzol bewirkte Gelbfärbung für vergleichende Beobachtungen zu intensiv ausfallen, wie ja bekanntlich auch bei der quantitativen Bestimmung des Ammoniaks, vermittelt der Nessler'schen Reaction, die zu vergleichenden Flüssigkeiten nicht zu intensiv gefärbt sein dürfen. Die Quantität der salpetrigen Säure im Speichel scheint grossen Schwankungen unterworfen zu sein. In meinem eigenen Speichel fand ich, auf 1 Liter berechnet, in runder Zahl 1 Mgr. vor, wogegen ich in demjenigen eines 14jährigen Knaben die 10fache Menge entdecken konnte.

Gerade die vorher erwähnte Eigenthümlichkeit des Metadiamidobenzols in verdünnter, saurer Lösung weder von Wasserstoffhyperoxyd, noch auch von anderen oxydirenden Substanzen verändert zu werden ¹⁾, ist es, welche dasselbe als ein so sicheres Reagens auf salpetrige Säure bei der Wasseranalyse erscheinen lässt, wogegen der Jodkaliumstärkekleister, dessen Anwendung zu demselben Zwecke so beliebt ist, eben weil er diese Eigenthümlichkeit nicht zeigt, sehr leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann. Wie Gratama angiebt ²⁾, kann der Jodkaliumstärkekleister sogar durch Eisenoxyd, dessen Gegenwart namentlich im Brunnenwasser doch wohl nicht so selten sein dürfte, eine Bläuung erfahren. Ich habe früher bereits die Gründe hervorgehoben ³⁾, welche es so nothwendig erscheinen lassen, bei der Wasseranalyse auch auf salpetrige Säure Rücksicht zu nehmen und ich habe mich seitdem mehr und mehr überzeugt, dass ein Wasser, in welchem sich diese Säure vorfindet, für den häuslichen Gebrauch zu verwerfen ist. Sehr erwähnenswerth ist in dieser Beziehung auch die wichtige Beobachtung von Meusel, ⁴⁾ nach der salpetrige Säure im Brunnenwasser auch aus den darin enthaltenen Nitraten durch Vermittelung von Bac-
terien entstehen kann.

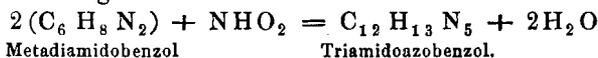
¹⁾ Ich muss hier übrigens bemerken, dass ich noch nicht versucht habe, wie sich das Diamidobenzol dem Ozon gegenüber verhält, jedoch beabsichtige ich dieses zu thun.

²⁾ Zeitschr. für anal. Chemie 14, 75.

³⁾ In meiner citirten Abhandl. S. 336.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 1214.

Es ist wohl kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass die Gelbfärbung, welche beim Zusammentreffen sehr verdünnter Lösungen von Metadiamidobenzol und salpetriger Säure beobachtet wird, auf der Bildung von Triamidoazobenzol $C_{12}H_{13}N_5$ ¹⁾ beruht, welches bekanntlich die Grundlage des Farbstoffs ist, der unter dem Namen Phenylenbraun oder Vesuvin eine bedeutende technische Verwendung findet. Die Bildung des Triamidoazobenzols vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Da Ortho- und Paradiamidobenzol durch salpetrige Säure nicht in Farbstoffe übergeführt werden, so ist ersichtlich, dass dieselben auch nicht anstatt der Metaverbindung als Reagens auf salpetrige Säure benutzt werden können. Wohl aber könnte man hierzu im Nothfall das bei 99° schmelzende (1:3) Toluylendiamin verwenden, jedoch kann dieses, was seine Empfindlichkeit gegen salpetrige Säure anbelangt, mit dem Metadiamidobenzol kaum wetteifern und ausserdem besitzt es noch die unangenehme Eigenschaft, dass seine Lösungen in Schwefelsäure sehr leicht einen röthlichen Stich annehmen.

158. C. Preusse und Ferd. Tiemann: Ueber Bestimmungen der salpetrigen Säure.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCLXI.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Januar von Hrn. Tiemann.)

Vor einiger Zeit hat Hr. P. Griess ²⁾ gezeigt, dass kleine Mengen von salpetriger Säure in wässerigen Lösungen von Diamidobenzoesäure eine gelbe Färbung hervorrufen, und hat auf diese sehr scharfe Reaction ein vergleichend colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure gegründet. Neuerdings hat derselbe gefunden, dass salpetrige Säure in ganz gleicher Weise auf das bei 63° schmelzende Metaphenylendiamin, welches durch Reduction des bei 89—90° schmelzenden Dinitrobenzols leicht dargestellt werden kann, einwirkt. (Siehe die vorstehende Mittheilung des Hrn. Griess.)

Die aromatischen Amine werden durch salpetrige Säure zunächst in Diazoverbindungen umgewandelt. Diese sind, wie Griess zuerst nachgewiesen hat, im Stande, Amine, Amide und Phenole zu fixiren. Die so entstehenden Doppelverbindungen besitzen zuweilen stark tinctorielle Eigenschaften. Die Farbentechnik ³⁾ hat diese Reactionen zur

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1867, 33.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLIV, 334.

³⁾ A. W. Hofmann, diese Berichte X, 213, 388, 1378; Otto N. Witt diese Berichte X, 350, 1509.