

**360. Casimir Wurster: Essigsäures Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite nach Peter Griess.**

(Eingegangen am 11. Juli.)

Als ich die Beobachtung machte, dass frischer, in Eisessig aufgefangener Speichel mit den Griess'schen Reagentien auf salpetrige Säure keine Reaction auf Nitrite gab, die Färbungen aber in schönster Weise sich einstellten, sobald einige Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden, glaubte ich natürlich annehmen zu müssen, dass der active Sauerstoff des Speichels das zugesetzte Ammoniak zu salpetriger Säure oxydire. Nachdem ich jedoch gefunden, dass der Speichel mehr als genügend Ammoniak enthält, um den activen Sauerstoff zu binden, so musste nach einer anderen Erklärung für die Wirkung des zugesetzten Ammoniaks gesucht werden. Ich hatte mittlerweile schon beobachtet, dass der mit Eisessig versetzte Speichel nach etwa 24 Stunden keine Reaction mehr auf activen Sauerstoff gab, das Tetrapapier blieb farblos, hingegen konnte in dem Speichel jetzt Salpetersäure nachgewiesen werden. Diese Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, welche in Eisessig im Laufe eines Tages erfolgt, findet in verdünnter Schwefelsäure schon in wenigen Minuten statt.

Als Uebergangsproduct ist bei der Oxydation des Ammoniaks die Bildung von Stickoxyd anzunehmen.

Aufgelöstes Stickoxyd wirkt nur sehr langsam Farbstoff bildend auf die Griess'schen Reagentien ein. Die Farbstoffbildung findet aber fast momentan statt, sobald essigsäures Ammoniak vorhanden ist.

Schon bei dem Nachweise der Nitrite tritt bei Anwendung von Eisessig die Nitritreaction viel rascher ein, wie mit verdünnter Schwefelsäure. Mit Naphtylamin und Sulfanilsäure ist dies Verhalten besonders auffällig, weniger bei dem Metaphenylendiamin. Aber auch hier zeigt das essigsäure Ammoniak die Eigenschaft, den Eintritt der Nitritreaction zu beschleunigen. Nach Zusatz des Ammoniaksalzes wird in wenigen Minuten schon die grösste Farbdichte erhalten, die sonst erst nach  $\frac{1}{2}$  Stunde oder viel später sich einstellt.

Da nach dem Vorgange von Preusse und Tiemann<sup>1)</sup> die Griess'schen Reagentien jetzt allgemein bei der Wasser-Untersuchung Anwendung finden, und das Wasser neben Nitriten in der Regel mehr oder weniger Ammoniaksalze enthält, so dürfte ein Zusatz von essigsäurem Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite sich von vornherein empfehlen. Als essigsäures Ammoniak benutze ich eine Mischung von 4 Theilen Eisessig mit 3 Theilen Ammoniak und setze zu 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit etwa  $\frac{1}{2}$  ccm der Essigsäuremischung zu.

<sup>1)</sup> Preusse und Tiemann. Diese Berichte XIV, 627.

Da die Nitrite vielfach als Maassstab der Verunreinigung des Wassers betrachtet werden, so dürfte das essigsäure Ammoniak bei der Untersuchung von Wasser auf Uebungsmärschen und im Felde wohl Verwendung finden, da die Nitrite in einem Wasser dann schon in einigen Minuten nachzuweisen sind. Vor drei Jahren stellte ich mir beide Griess'schen Reagentien in Form von Reagenspapieren her, und zeigten sich die Papiere so haltbar, dass ich heute noch das ursprüngliche Papier benutze. Dr. Schuchardt in Görlitz hat auf meine Veranlassung nun beide Reagentien auf Nitrite in Papierform hergestellt und bringt als: »Gelbes Griess'sches Reagenspapier«, das Metaphenylendiamin als: »Rothes Griess'sches Reagenspapier«, das  $\alpha$ -Naphtylamin und Sulfanilsäure in den Handel.

Diese Reagenspapiere sind zum Nachweise der Nitrite sehr geeignet. Auch in der anorganischen Chemie dürften dieselben Verwendung finden. Spuren von Stickoxyd, die bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Eisenvitriol und Schwefelsäure von dem Auge nicht bemerkt werden, lassen sich mit den Griess'schen Reagenspapieren, besonders wenn dieselben mit essigsauerm Ammoniak benetzt sind, auf's schönste nachweisen. Noch schöner giebt das Tetrapapier die Anwesenheit von Spuren von Stickoxyd durch Blaufärbung zu erkennen.

Berlin, den 8. Juli 1889.

Gad's vivisectorische Abtheilung des Physiolog. Instituts.

### 361. Casimir Wurster: Naphtylamin als Reagens auf Wasserstoffsperoxyd bei Gegenwart von Kochsalz.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Speichel, der durch directe Reizung der Mundschleimhaut mit festem Kochsalz gewonnen wird, färbt das rothe Griess'sche Reagens auf salpetrige Säure öfter violett oder blauviolett, anstatt dass das normale Scharlachroth auftritt. Vergleichende Versuche ergaben nun, dass ein Zusatz von Harnstoff oder anderen Amidoderivaten zu wasserstoffsperoxydhaltigem Kochsalz-Speichel die Nitritreaction verändert und zur Bildung dieses violetten Farbstoffes führt, besonders ist dies auch der Fall für Leucin und Tyrosin. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die diazotirte Sulfanilsäure sich leichter mit dem Harnstoff und anderen Amidoderivaten umsetzt, als mit dem  $\alpha$ -Naphtylamin. Letzteres giebt nun für sich allein mit salpetriger Säure einen