

die Annahme von Stereoisomerie bei Aethylenkörpern überhaupt für unberechtigt hält (loc. cit. S. 553), wenn er den Satz durch Fettdruck hervorhebt, »dass die sogen. Stereoisomerie nicht zur Erklärung ausgesprochen chemischer Verschiedenheit dienen kann«, u. a. m., so stellt er sich damit das Zeugniß aus, dass er die reichhaltige, einschlägige Literatur nicht kennt oder nicht anerkennt. Unter diesen Umständen begreift man es natürlich vollkommen, dass er in seinen Artikeln (in welchen unter anderem von meiner »Oximauffassung« und von der »Hinterlassung einer besonderen Raumüberbrückung« die Rede ist), zu dem anscheinend für mich vernichtenden Resultate gelangt, dass »der ganzen Hantzsch'schen Stereochemie des Stickstoffs geradezu der Boden entzogen ist«.

Von den zahlreichen persönlichen Verunglimpfungen, wie sie ebenfalls nur im »Journal für praktische Chemie« zu finden sind, kann natürlich keine Notiz genommen werden.

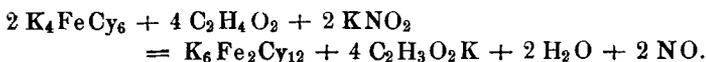
Aber es wäre auch bei dem oben charakterisirten Standpunkte des Hrn. Claus eine sachliche Discussion gegenüber seiner Person ebenso aussichtslos, als gegenüber der Oeffentlichkeit gegenstandslos. Die Stereochemie des Stickstoffs, welche nach Hrn. Claus »den Höhepunkt eines Erfolges längst überschritten hat«, erfreut sich immer allgemeinerer Anerkennung; die gegentheiligen Ansichten des Hrn. Claus sind bisher noch von keinem namhaften Forscher beachtet, seine Auslassungen wohl noch von keinem für ernsthaft genommen worden.

Zürich, im März 1893.

179. Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens: Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Nitritreaction auf die Untersuchung des Trinkwassers.

(Eingegangen am 28. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

1. Ueber die Anwendung der Schäffer'schen Reaction zur gasometrischen Bestimmung der salpetrigen Säure in ziemlich concentrirten Lösungen, nebst einigen anderen Anwendungen hat der Eine von uns in einer vorhergehenden Abhandlung schon berichtet¹⁾. Es hat sich dabei ergeben, dass die Einwirkung von Ferrocyankalium und Essigsäure auf Nitrite in der Kälte glatt verläuft nach dem Schema:



¹⁾ Diese Berichte 26, 589.

Wir werden jetzt angeben, in welchem Grade diese Reaction sich zur Prüfung des Trinkwassers verwenden lässt.

2. Historisches. Wie in der vorigen Abhandlung gesagt, hat schon Schäffer in den fünfziger Jahren gezeigt, dass einige Tropfen Ferrocyanium und Essigsäure in Wasser, welches nur eine Spur Nitrit enthält, eine deutlich wahrnehmbare Gelbfärbung hervorrufen. Der genannte Forscher bestimmte die Empfindlichkeit der Reaction auf

¹
617000 an Kaliumnitrit. Er beobachtete, dass auch reines Wasser, mit den Reagentien versetzt, nach längerer Zeit eine schwache Gelbfärbung zeigt. Endlich theilt er mit, dass eine Lösung von Nitrat mit Bleischäbe mässig erhitzt, nach dem Erkalten, mit den Reagentien die Gelbfärbung giebt, offenbar, weil das Nitrat zu Nitrit reducirt worden ist, indem Nitrate selbst gar keine Wirkung ausüben.

Wir haben alle Angaben von Schäffer völlig bestätigt gefunden, und dann die Reaction eingehend studirt, weil es uns sehr wichtig erschien, neben der üblichen Reaction mit Jodkalium und Amylum eine andere zu haben, welche mit ordinären Reagentien ausgeführt werden kann, eine grosse Empfindlichkeit hat und nicht leicht von Nebenursachen beeinflusst wird. Deshalb ist die Schäffer'sche Reaction von uns studirt worden im Vergleich mit der Jodkalium-Amylum-Reaction, und wir sind zu der Ueberzeugung gelangt, dass erstere der letzteren an Empfindlichkeit kaum nachsteht und in manchen Fällen weniger von Nebeneinflüssen getrübt wird.

3. Einfluss des Sauerstoffs, sowohl des im Wasser gelösten, als des in der Luft sich befindenden.

Bei der Jodkaliumamylum-Reaction sowohl wie bei der Schäffer'schen tritt ein Umstand auf, der von grosser Wichtigkeit ist, weil er die Empfindlichkeit beider Reactionen erheblich verschärft, aber doch auch zu falschen Schlüssen Anlass geben kann.

Fassen wir die Schäffer'sche Reaction ins Auge, so ist klar, dass, weil die Gelbfärbung von der Bildung des Kaliumferricyanids herührt, die Grenze der Empfindlichkeit bedingt wird von der Menge des rothen Salzes, welche sich noch beobachten lässt. Es ist diese Menge ungefähr 10 mg pro Liter, wenigstens wenn man mit einem Liter Wasser arbeitet, denn die Flüssigkeit in eine Reagentienröhre gegossen, ist nicht mit Gewissheit von reinem Wasser zu unterscheiden. Da nun $1 \text{ K}_6\text{Fe}_2\text{Cy}_{12}$ gebildet wird durch den Sauerstoff von 2 Kaliumnitrit geliefert, würde ein Gehalt an 2.5 mg des Nitrits erfordert sein, wenn nichts anderes hinzukam. Jedoch ein weit geringerer Gehalt genügt, um nach einigen Minuten eine sehr schöne Gelbfärbung zu

¹) Die Vergleichung der Schäffer'schen Reaction mit der Metaphenylen-diamin-Reaction lag nicht auf unserem Wege.

verursachen, nämlich weniger als 1 mg Kaliumnitrit pro Liter. Es rührt dies davon her, dass der im Wasser gelöste Sauerstoff das bei der Oxydation von K_4FeCy_6 sich bildende Stickoxyd, NO , oxydirt, es sei denn zu N_2O_3 oder zu NO_2 , indem diese Verbindungen den aufgenommenen Sauerstoff zur neuen Oxydation des gelben Salzes verwenden. Freilich hat es mit dieser Uebertragung des Sauerstoffs seine Grenze. Denn indem bei einem Gehalt von 25 mg Kaliumnitrit pro Liter die ganze Menge des gelösten Sauerstoffs noch auf das K_4FeCy_6 übertragen wird, so trägt 2.5 mg Kaliumnitrit nur ein Drittel über, aber doch immer hat die Uebertragung in gewissem Maasse statt und wird also die Bildung von $K_6Fe_2Cy_{12}$ erheblich von dem in Wasser gelösten Sauerstoff gefördert.

Es versteht sich, dass auch Berührung mit der Luft die Menge von $K_6Fe_2Cy_{12}$ vermehren wird, aber wir sind zur Ueberzeugung gelangt, dass man, um sichere Schlüsse machen zu können, die Luft absperrern soll, sei es nur darum, dass man nur so geschützt ist vor der Gefahr, dass Spuren salpetriger Säure oder Chlor oder dergleichen aus der Luft in das Wasser hineintreten werden und die ganze Untersuchung werthlos machen.

In nicht geringerem Grade als bei der Schäffer'schen, wirkt auch bei der Jodkaliumamylum-Reaction der gelöste Sauerstoff begünstigend und daraus erklärt es sich, dass eine so geringe Menge Nitrit noch eine so scharfe Blaufärbung hervorruft. Eben wie bei der Bildung von $K_6Fe_2Cy_{12}$ ist auch beim Kaliumjodid die Sauerstoffübertragung nur dann vollständig, wenn die Menge Nitrit ungefähr 20 mg pro Liter beträgt.

Bemerkung. Die Uebertragung von Sauerstoff auf KJ mittels des Stickoxydes ist vor einigen Jahren von Hrn. J. C. Thresh¹⁾ beobachtet worden. Derselbe hat nicht nur die Erscheinung beobachtet und erklärt, er hat sie auch verwendet zu einer einfachen Methode zur quantitativen Bestimmung des in einem gegebenen Volum Wasser gelösten Sauerstoffs. Denn es leuchtet ein, dass, wenn man ins Wasser eine bestimmte Menge Nitrit einträgt, Jodkalium zusetzt, ansäuert und mit Thiosulfat bis zur Entfärbung titrirt, man das Jod bindet, welches von der salpetrigen Säure aber auch von dem gelösten und übertragenen Sauerstoff abgeschieden worden war. Wenn man unmittelbar nachher eine zweite gleiche Menge Nitrit zusetzt und wiederum bis zur Entfärbung mit Thiosulfat titrirt, so bestimmt man nur das aus der Oxydation der salpetrigen Säure herrührende Jod. Aus der Differenz der beiden Titrirzahlen lässt sich sofort der Gehalt des Wassers an gelöstem Sauerstoff berechnen. In der That hat

¹⁾ Journ. Chem. Society, 16. Jan. 1890. Vgl. Pharm. Centralhalle 1890, S. 412.

Hr. Thresh eine sehr genugende Uebereinstimmung gefunden zwischen den mittels Titration mit Thiosulfat erhaltenen Zahlen und denjenigen, welche sich aus dem Löslichkeitscoefficienten des Sauerstoffs herleiten lassen. Wenn man bedenkt, dass ein Liter Wasser mit Luft geschüttelt rund 10 mg Sauerstoff aufnimmt, diese 10 mg aber 160 mg Jod freimachen können, also etwa 12.6 ccm Zehntelnormaljodium, so sieht man ein, dass sich auf dieses Princip eine genaue Bestimmungsmethode des Sauerstoffs gründen lässt. Nun giebt es eine Schwierigkeit: man soll während des Titirens die Luft genau absperrern. Hr. Thresh erreicht dies mittels eines ziemlich complicirten Apparates, in welchem die Luft von einem indifferenten Gase verdrängt wird.

Doch ist die Benutzung eines complicirten Apparates in der Praxis immer beschwerlich und dabei ein Hinderniss für die allgemeine Anwendung der Methode. Wir haben die Ausführung darum zu vereinfachen versucht, indem wir auf das Wasser flüssiges Paraffin in einer Schicht von etwa $\frac{1}{2}$ cm Dicke gossen. Diese Schicht stellt eine so gute Absperrung dar, dass, wenn die Farbe des Jods verschwunden ist, erst nach mehreren Minuten eine schwache Braunfärbung wieder eintritt, offenbar weil ein wenig Luft durch das Oel hindurch gedrungen ist. Zweckmässig taucht man die Spitze der Ausflussröhre der Bürette in das Oel, so dass die einfallenden Tropfen keine Luft mitreissen können; man rührt langsam und vorsichtig, am besten mit einer Spatel. Am Ende wird eine Correction angebracht für das Gesamtvolum des Thiosulfats, der Schwefelsäure und des Nitrits, denn auch diese Flüssigkeiten enthalten Sauerstoff.

In dieser Weise operirend bekamen wir z. B. folgendes Resultat:

$\frac{1}{2}$ L frisch destillirten Wassers, bei 15° C. und 772 mm mit Luft geschüttelt, wurde mit Jodkalium versetzt und mit flüssigem Paraffin überschichtet. Man setzte einige Cubikcentimeter verdünnte Schwefelsäure hinzu und dann hinter einander sechsmal 1 ccm Kaliumnitritlösung von etwa 13 mg pro ccm, indem man jedesmal nach Zusatz von Nitrit Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung hinzufliessen liess. Diese Lösung könnte mit einem ccm 12.5 mg Jod binden. Die letzten 5 ccm Nitritlösung brauchten im Mittel 1.58 ccm Thiosulfat, und da die ganze Menge des benutzten Thiosulfats 16.35 ccm betrug, waren 16.35 vermindert um 6×1.58 , also 6.87 ccm Thiosulfatlösung benutzt, um das Jod (also 85.9 mg) zu binden, welches von dem gelösten Sauerstoff in Freiheit gesetzt worden war. Diese Menge Sauerstoff betrug also $85.9 \times \frac{16}{254} = 5.4$ mg. Nun war nach dem Titriren das Gesamtvolum der Flüssigkeit 530 ccm. Wenn man annimmt, dass die hinzugekommenen 30 ccm dieselbe Concentration an Sauerstoff wie das Wasser selbst haben — und diese Annahme kann nur einen Fehler der

zweiten Ordnung im Resultat verursachen —, so waren in 530 ccm Wasser 5.4 mg Sauerstoff enthalten, also in einem Liter bei 772 mm Druck 10.2 mg.

Vergleichen wir dieses Resultat mit den Bestimmungen von Roscoe und Lunt, welche Hr. Thresh in seiner Abhandlung mit seiner Methode in Vergleich zieht, so ergibt sich eine treffliche Uebereinstimmung. Roscoe und Lunt fanden bei 15° C. und 760 mm 6.96 ccm Sauerstoff, NPT, also $6.96 \times 1.43 = 10.05$ mg. Reducirt man diesen Werth auf den Druck von 772 mm, so bekommt man 10.2 mg, ganz wie wir es gefunden hatten.

Wenn man die Schäffer'sche Reaction prüft in Bezug auf die Bestimmung des Sauerstoffgehalts des Wassers¹⁾, so ergibt sich, dass zwar der Sauerstoff quantitativ übergetragen wird, dass aber der Endtiter nicht mit der grössten Genauigkeit zu beobachten ist; obendrein braucht man mehr Nitrit, um die Sauerstoffübertragung vollständig zu machen. Aus beiden Gründen ist in dieser Hinsicht die Jodkaliumreaction vorzuziehen.

4. Vergleichung der Empfindlichkeit beider Reactionen.

Die Versuche in dieser Richtung angestellt, wurden vorgenommen in grossen Bechergläsern mit je einem Liter Wasser. Das Wasser wurde sofort mit Petroleum überschichtet und obendrein wurden die Becher mit einer eingefetteten Glasscheibe zugedeckt. Wir möchten dringend empfehlen, nur immer in dieser Weise zu arbeiten. Die Farbenerscheinungen, besonders bei vergleichenden Versuchen, lassen sich nur gut beobachten bei grossen Mengen Wasser, und die Absperrung der Laboratoriumatmosphäre beugt der Trübung der Reactionen durch in der Luft sich befindenden Chlor, N_2O_3 , etc. absolut vor.

Auch wollen wir darauf aufmerksam machen, dass bei beiden Reactionen Essigsäure verwendet werden soll und nicht Schwefelsäure, denn letztere Säure verursacht bisweilen bei der Jodkaliumamylumreaction schnell eine Farbe in einer Flüssigkeit, welche gar kein Nitrit enthält, indem das Schäffer'sche Reagens oft eine Blaufärbung von ihr bekommt; die Essigsäure dagegen übt dergleichen störende Wirkungen nicht aus.

Bei unseren Versuchen bekamen wir noch Resultate, deren Beurtheilung keine Zweifel zulies, wenn das Wasser pro Liter 0.6 mg Kaliumnitrit enthielt.

¹⁾ Zu diesem Zwecke bringt man in das Wasser einen bekannten Ueberschuss von K_4FeCy_6 , setzt Nitrit hinzu und H_2SO_4 , und titrirt nach einiger Zeit mit Permanganatlösung. Es versteht sich, dass auch jetzt die Flüssigkeit mit flüssigem Paraffin überschichtet werden soll.

1 L Wasser + 0.6 mg Kaliumnitrit, bei Luftabspernung versetzt mit Jodkalium, Amylum und Essigsäure, zeigte augenblicklich Violettfärbung; nach 3 Minuten war die Farbe schön blau.

1 L Wasser ohne Nitrit und ohne Luftabspernung mit Jodkalium, Amylum und Essigsäure versetzt, war nach 3 Minuten spurweise violett, nach 5 Minuten fing es an blau zu werden, nach 10 Minuten war es ganz deutlich blau.

1 L Wasser ohne Nitrit, aber von der Luft durch Petroleum und Glasscheibe abgespernt, zeigte nach 20 Minuten schwache Violettfärbung, nach einer halben Stunde war es deutlich violett.

Aus diesen Versuchen erhellt die Empfindlichkeit der Reaction und auch der Nutzen der Luftabspernung.

Die Anwendbarkeit der Schäffer'schen Reaction wurde schliesslich durch folgende Experimente festgestellt.

1 L Wasser enthaltend 0.6 mg Kaliumnitrit wurde mit Petroleum überschichtet und versetzt mit 0.1 g K_4FeCy_6 und etwa 1 g Essigsäure. Die Flüssigkeit war anfangs ganz farblos; nach 3 Minuten war eine schwache Gelbfärbung zu beobachten, welche nach 15 Minuten sehr stark war, und nicht mehr zunahm.

$\frac{1}{2}$ L Wasser ohne Nitrit und ohne Luftabspernung, versetzt mit derselben Menge der Reagentien, war nach 5 Minuten kaum wahrnehmbar gefärbt und erst nach 2 Stunden deutlich gelb.

$\frac{1}{2}$ L Wasser ohne Nitrit, aber bei Luftabspernung fing nach 10 Minuten sich zu färben an, aber die Farbe nahm in einer Stunde nicht mehr zu an Intensität.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass, wenn man mit je einem Liter Wasser und bei Luftabspernung arbeitet, die Schäffer'sche Reaction sich ebenso gut verwenden lässt wie die Jodkaliumamylumreaction, auch wenn das Wasser nur 0.6 mg Kaliumnitrit, also etwa 0.2 mg N_2O_3 im Liter enthält. Dabei scheint die Schäffer'sche Reaction einen Vorzug vor der anderen zu haben, da, indem letztere bei längerem Stehen des Wassers zu einem Vermuthen auf Nitrit Anlass geben könnte, die Schäffer'sche Reaction kaum falsch interpretirt werden kann. Jedenfalls ist es geboten, immer Blanco-Versuche mit reinem Wasser anzustellen.

5. Bei Gegenwart von Eisen, Blei und Zink kann man das Wasser mit etwas Natriumcarbonat aufkochen und filtriren, ohne dass das Nitrit ganz zerstört wird. Doch ist es erwünscht, das Aufkochen mit geringen Mengen Wasser vorzunehmen. Nach Filtration, Abkühlen und Ansäuern zeigte die Flüssigkeit mit dem Schäffer'schen Reagens die Gelbfärbung.

Beim Eindampfen mit Natriumcarbonat wird dagegen das Nitrit völlig zerstört.

Doch war es uns möglich, durch Eindampfen die Flüssigkeit empfindlicher zu machen, indem wir sie erst versetzten mit ein wenig Permanganat und Schwefelsäure, und nach viertelstündigem Stehen nach Zusatz von etwas Alkohol und Natronlauge eindampften bis zu geringem Volum. Von der hinterbliebenen Menge wurde ein Theil mit Bleischäbe mässig erhitzt, und nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Ferrocyankaliumlösung und Essigsäure versetzt, es trat sofort eine sehr starke Reaction ein. Ein anderer Theil wurde in der gewöhnlichen Weise mit concentrirter Schwefelsäure und Ferrosulfat behandelt: der bekannte braune Ring zeigte sich sofort.

Ein Kontrollversuch mit reinem Wasser, behufs Ermittlung etwaigen Einflusses der Luft angestellt, ergab eine schwache Schäffer'sche Reaction, aber nicht den Nitrat-Ring. Es wird sich also empfehlen, wenn man auf diese Weise arbeiten will, immer einen Kontrollversuch anzustellen.

6. Einfluss der Gegenwart von Wasserstoffperoxyd.

Ein Vorzug der Schäffer'schen Reaction gegen die Jodkaliumamylumreaction ist, dass erstere weit weniger empfindlich ist für die Wirkung von Wasserstoffperoxyd.

Wasser, welches soviel Wasserstoffperoxyd enthielt, dass es mit $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 und Aether noch eine schwache, wenn auch sehr deutliche Reaction gab, zeigte mit dem Schäffer'schen Reagens erst nach einigen Minuten anfangende Gelbfärbung, mit Jodkalium und Amylum dagegen sofort eine Violetfärbung, welche nach 10 Minuten blau geworden war.

7. Einfluss von Nitraten und Salpetersäure.

Wasser, das etwas Nitrat enthält, gab mit keinem der beiden Reagentien Färbung.

Freie reine Salpetersäure, in ziemlicher Menge zugesetzt, ruft mit beiden Reagentien nach 15 Minuten schwache Reaction hervor.

8. Zusammenfassung:

Wenn wir die Resultate der Untersuchung in kurzen Worten zusammenfassen, so ist das Ergebniss folgendes:

Die Schäffer'sche Reaction steht an Empfindlichkeit der Jodkaliumamylumreaction nicht nach; dabei giebt erstere in geringerem Grade Anlass zur falschen Beurtheilung der Erscheinungen, indem sie weit weniger beeinflusst wird von Wasserstoffperoxyd und von gelöster und atmosphärischer Luft.

Das Arbeiten mit grossen Mengen Wasser bei sorgfältiger Luftabspernung ist sehr zu empfehlen; auch soll man nie unterlassen, Kontrollversuche mit reinem Wasser anzustellen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass der Wahrscheinlichkeit nach die Schäffer'sche Reaction nicht so sehr von organischen Substanzen getrübt werden wird, wie die Jodkaliumamylumreaction.

Amsterdam, Universitätslaboratorium, März 1893.

180. A. von Planta und E. Schulze: Ueber Stachydrin.

(Eingegangen am 30. März, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie schon früher von uns mitgetheilt wurde¹⁾, kann man aus dem Saft der Wurzelknollen von *Stachys tuberosa* ausser Glutamin, Tyrosin und Stachyose auch eine stickstoffhaltige organische Base abscheiden, welche in den Reactionen dem Betaïn gleicht. Wir sind jetzt im Stande, über dieselbe nähere Angaben zu machen. Soviel wir bis jetzt ermitteln konnten, ist diese Base, welche wir Stachydrin nennen wollen, mit keiner früher dargestellten chemischen Verbindung identisch. Ihre Abscheidung und ihre Trennung von einer zweiten in den Stachysknollen sich findenden Base gelingt nach folgendem Verfahren: Man versetzt den aus den zerkleinerten Stachysknollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnenen Saft zur Entfernung von Eiweissstoffen, organischen Säuren etc. mit Bleiessig, säuert das Filtrat vom Bleiniederschlag mit Schwefelsäure an und fügt dann Phosphorwolframsäure zu. Der durch dieses Reagens hervorgebrachte Niederschlag wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen, zwischen Fliesspapier abgepresst und sodann in der Kälte mit überschüssiger Kalkmilch behandelt. Die von den unlöslichen Calciumverbindungen abfiltrirte Flüssigkeit neutralisirt man mit Salzsäure, nachdem zuvor das überschüssige Calciumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure beseitigt ist; dunstet sie auf ein geringes Volumen ein und fügt Goldchlorid zu. Anfangs entsteht eine dunkel gefärbte Fällung, welche durch Filtration beseitigt wird; das Filtrat giebt auf weiteren Goldchlorid-Zusatz einen heller gefärbten Niederschlag. Derselbe wird abfiltrirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung liefert beim Verdunsten grosse prismatische Krystalle. Nachdem dieselben durch Abpressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge befreit worden sind, löst man sie in absolutem Alkohol und fügt dieser Lösung weingeistige Platinchlorid-Solution zu. Der dadurch hervorgebrachte gelbe Niederschlag enthält zwei Platindoppelsalze, welche eine sehr ungleiche Löslichkeit in Wasser besitzen und sich daher durch wiederholte Krystallisation trennen lassen. Das in Wasser leichter lösliche

¹⁾ Diese Berichte 23, 1698, sowie Landw. Versuchsstationen 40, 280.