

hoffte Ergebniss einer Verschiedenheit der Reactionsgeschwindigkeiten lieferte, musste gerade deshalb zu einem Misserfolg führen, weil bei der Inversion ganz analog, wie bei der von Pasteur benutzten Reaction der Salzbildung, das Ergebniss lediglich von der Affinitätsgrösse der Säure abhängt.

Es war also nicht nur ein glücklicher Zufall, wenn unsere Versuche ein erwünschteres Resultat lieferten, sondern dieses ergab sich aus der Verfolgung eines Gedankens, der nicht ganz in den Rahmen der Ideen fällt, die Hr. E. Fischer vor uns ausgesprochen hat.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um auf eine Beobachtung von P. Frankland und Th. Slater Price<sup>1)</sup> hinzuweisen, welche diese Autoren bereits im Jahre 1897 veröffentlicht haben. Sie fanden bei der Darstellung des *d*-Glycerinsäureesters des künstlich racemisirten Amylalkohols, dass der unverestert gebliebene Alkohol eine ganz schwache Linksdrehung von  $[\alpha]_D = -0.085^\circ$  zeigte. Die weitere Verfolgung dieser Erscheinung haben die Verfasser zwar in Aussicht gestellt, doch ist dieselbe nicht erfolgt. Dass diese Beobachtung im Rahmen einer umfangreicheren Abhandlung über: »Die Amyl-(Secundärbutylmethyl-)derivate der activen und inactiven Glycerinsäuren, Diacetyl-glycerinsäuren und Dibenzoyl-Glycerinsäuren« auf wenigen Zeilen mitgetheilt ist, ist wohl die Ursache, dass sie nicht nur uns, sondern offenbar auch E. Fischer und P. Walden<sup>2)</sup> entgangen ist. Nur durch einen Zufall haben wir erst lange nach dem Abschluss unserer vorläufigen Mittheilung von jener Beobachtung Kenntniss genommen, die wir hiermit in Erinnerung bringen wollen.

## 26. H. Erdmann: Eine neue Reaction zur Erkennung und Bestimmung minimaler Mengen salpetriger Säure.

[Mittheilung aus dem Unterrichtslaboratorium für angewandte Chemie zu Halle.]  
(Eing. am 28. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Rosenheim.)

Schon vor 12 Jahren wurde von verschiedenen Seiten die Beobachtung gemacht, dass in Culturen des Cholera bacillus auf Zusatz von Mineralsäuren schön violett gefärbte Lösungen entstehen<sup>3)</sup>. Bujvid, der diese Reaction näher untersuchte, fand, dass hier die violetten Salze einer wohl charakteristischen Farbbase vorliegen, welche sich der alkalisch gemachten Lösung durch Ausschütteln mit Benzol entziehen lässt und in braunrothen Blättchen krystallisirt. Durch Lösen in

<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. 71, 253—275.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 2703.

<sup>3)</sup> Brieger, Deutsche Medicinische Wochenschrift 1887, 303 und 469.

concentrirter Schwefelsäure und Neutralisiren der in Wasser eingetragenen Lösung mit Natronlauge wurde aus diesem »Cholera-roth« eine neue Farbbase, das »Cholera-blau« erhalten; bei der Destillation mit Zinkstaub lieferte das Cholera-roth Indol. E. Salkowski<sup>1)</sup> zeigte, dass die Cholera-bakterien constant salpetrige Säure produciren und dass die Cholera-reaction nichts Anderes ist, als eine bekannte Farb-reaction der salpetrigen Säure<sup>2)</sup>).

In der Folge hat man die salpetrige Säure als Stoffwechsel-product zahlreicher und zwar namentlich anaërober und pathogener Bacterien kennen gelernt, und man sollte daher annehmen, dass der Nachweis der salpetrigen Säure namentlich im Trinkwasser als ein sehr wichtiger Hinweis auf das Vorkommen solcher Bacterien allgemein benutzt werden wird, wenn es gelingt, die Probe sicher, einfach und scharf genug zu gestalten, um sie überall an Ort und Stelle ohne besondere Apparate ausführen zu können. Nach dieser Hinsicht lassen aber die bisher vorgeschlagenen Methoden noch manches zu wünschen übrig.

Nach meinen Erfahrungen handelt es sich bei Brunnen- oder Grund-Wasser, welches als Trinkwasser oder noch zum Tränken der Hausthiere Verwendung findet, um Nitritmengen, die bei mässiger Verunreinigung oder Infiltration mit thierischen Abgangsstoffen einer Millionstelnormallösung entsprechen, während eine Hunderttausendstelnormallösung bereits starke Mikrobenthätigkeit anzeigt. In Ausnahmefällen kann die bacterielle Nitritproduction in natürlichen Wässern bis zu einer Concentration führen, welche einer Zehntausendstelnormallösung entspricht. Auf geringere Gehalte als 1 cg Nitritstickstoff im Cubikmeter braucht also keine Rücksicht genommen werden; bei Gehalten von 1 cg bis hinauf auf zu 1 g im Cubikmeter ist aber eine wenigstens annähernde, quantitative Bestimmung unerlässlich, wenn man feststellen will, ob das betreffende Wasser durchaus zu verwerfen ist, oder nur als weniger gut, als mehr oder minder verdächtig, bezeichnet werden muss.

Für einen grossen Theil der ländlichen Bevölkerung, welche ebenso wie die Marine in Auslands- oder Colonial-Häfen und das Militär im Manöver sich oft genug Mangels eines wirklich einwandfreien Trink- oder Tränk-Wassers vor die Aufgabe gestellt sieht, unter verschiedenen Brunnen oder Quellen die am wenigsten bedenklichen auszusuchen, ist diese einfache Forderung von grösster Wichtigkeit. Wie wenig aber die bisher üblichen Methoden nach dieser Richtung

<sup>1)</sup> Ueber das Cholera-roth und das Zustandekommen der Cholera-reaction, Virchow's Archiv, Bd. 110, 366.

<sup>2)</sup> Nencki, diese Berichte 8, 727.

genügen, geht aus den Worten hervor, mit welchen Fr. Erismann<sup>1)</sup> den einschlägigen Abschnitt in der neuesten Auflage des trefflichen Boeckmann'schen Werkes einleitet:

»Bei der Analyse von Trink- und Brauchwässern kommt man selten in den Fall, die salpetrige Säure quantitativ zu bestimmen. Ein wirklich reines Wasser soll gar keine salpetrige Säure enthalten, und wenn in einem Wasser mehr als Spuren derselben vorhanden sind, so hat dasselbe gewöhnlich auch noch andere Eigenschaften, welche auf eine vor sich gegangene Verunreinigung hindeuten und das Wasser, wenigstens zum Trinken, nicht geeignet erscheinen lassen.«

Von praktischem Interesse ist eben nur die Bestimmung derjenigen Nitritmengen, welche hier als »Spuren« bezeichnet werden. Die äussere Beschaffenheit solcher für Menschen und Thiere gefährlichen Wasser ist häufig eine sehr gute, selbst wenn sie sich bezüglich ihres Nitritgehaltes bereits der oberen Grenze (1—2 g Nitritstickstoff im Cubikmeter) nähern und aus »anderen Eigenschaften«, z. B. aus dem Chlorgehalt Schlüsse auf die Brauchbarkeit eines Trinkwassers ziehen zu wollen, wie dies immer noch häufig geschieht, ist natürlich namentlich da vollständig verfehlt, wo (wie z. B. sehr allgemein in Mitteldeutschland) der Boden Salzschatze in sich birgt und zahlreiche Soolquellen entspringen.

Gelingt es, die salpetrige Säure des Wassers ganz quantitativ in einen farbkräftigen Azokörper überzuführen, so muss die erzielte Farbintensität für vorliegenden Zweck zur qualitativen und quantitativen Prüfung vollkommen genügen<sup>2)</sup>.

Phenylendiamine<sup>3)</sup> oder ähnliche Körper sind dabei zu vermeiden, da die Braunfärbungen nicht charakteristisch genug sind; auch sind diese Diamine zu empfindlich gegen Oxydationsmittel, mit denen sie ganz ähnliche Farberscheinungen geben wie mit salpetriger Säure<sup>4)</sup>. Nach sehr zahlreichen Vorversuchen bin ich schliesslich dabei stehen

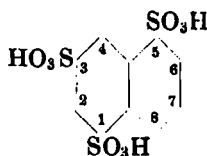
<sup>1)</sup> Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden (Springer, Berlin 1899), Bd. I, 728.

<sup>2)</sup> Vergl. über Farbintensitäten, Annaheim, diese Berichte 9, 1151.

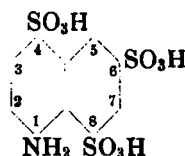
<sup>3)</sup> Vergl. Griess, diese Berichte 11, 624.

<sup>4)</sup> Aus dem gleichen Grunde ist die Jodzinkstärkeprobe zu verwerfen (vgl. a. Kaemmerer, Zeitschr. f. analyt. Chemie 377), welche z. B. in bakteriologischen Laboratorien leider noch vielfach in Anwendung ist. Nicht nur auf das Vorkommen von Eisenoxyd, sondern auch auf freies Chlor, Ozon und andere Oxydationsmittel ist bei dem heutigen Stande der Abwasserfrage Rücksicht zu nehmen. Bei der Anwendung der Jodstärkereaction würde gerade ein durch solche Stoffe völlig desinficirtes Wasser verdächtig erscheinen.

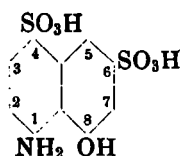
geblieben, die 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure zu verwenden, welche aus der kürzlich von mir beschriebenen 1-3-5-Naphtalintrisulfosäure <sup>1)</sup> durch Nitriren, Reduciren und Erhitzen mit Natronlauge gewonnen wird<sup>2)</sup>:



1-3-5-Naphtalintrisulfosäure.



1-Naphtylamin-4-6-8-sulfosäure.



1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure.

Diese Säure hat die Eigenthümlichkeit, in saurer Lösung sich mit Diazoverbindungen sehr glatt zu Monoazofarbstoffen zu koppeln, welche für den vorliegenden Zweck durch ihre Leichtlöslichkeit, ihre aussergewöhnliche Farbstärke und ihre charakteristische Nuance hervorragend geeignet sind. Die Ausführung der Prüfung geschieht in folgender Weise.

50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 5 ccm einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt und nach 10 Minuten (in sehr verdünnter Lösung vollzieht sich die Diazotirung nicht momentan), etwa 0.5 g 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure in fester Form (als saures Alkalisalz, in Mischung mit Natriumsulfat<sup>3)</sup>) zugegeben. Es tritt bei Anwesenheit von salpetriger Säure eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht. Zur quantitativen Bestimmung vergleicht man nach Verlauf dieser Zeit die erhaltene Färbung in bekannter Weise mit den gleichzeitig hergestellten Controllfärbungen. Zu diesen bedient man sich einer Millionstelnormalnitritlösung, einer Hunderttausendstelnormalnitritlösung und einer Zehntausendstelnormalnitritlösung. Bei genauen Bestimmungen sind diese Lösungen durch Verdünnen von Normalnatriumnitrit mit Wasser frisch zu bereiten, da sich in so dünnen Nitritlösungen bald Mikroorganismen ansiedeln, durch deren Thätigkeit der Gehalt an salpetriger Säure mit der Zeit abnimmt. Aus demselben Grunde findet man beim längeren Aufbewahren der inficirten Wasser eine Abnahme des Salpetrigsäuregehaltes; indessen gab z. B. ein

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 3186.

<sup>2)</sup> Chemische Industrie 1898, 523; Lehne's Färberzeitung 10, 358.

<sup>3)</sup> Der Zusatz des Salzes einer mehrbasischen Säure vermindert die Anzahl der Wasserstoffionen in der Lösung und beschleunigt dadurch die Farbstoffbildung.

Brunnenwasser, welches eine schwere Milzbrandepidemie hervorgeufen hatte, noch nach einjähriger Aufbewahrung die beschriebene Farbenreaction sehr stark, sodass man wohl annehmen darf, dass die salpetrige Säure die Lebenszeit der sie erzeugenden Mikroorganismen erheblich überdauert. Dies ist ein wesentlicher Vorzug der chemischen Prüfung vor der bakteriologischen Methode, die wegen der Kurzlebigkeit der anaëroben Bakterien im Wasser nur sehr selten zur tatsächlichen Isolirung von Krankheitserregern aus Trinkwasser geführt hat.

Von den bisher bekannten Proben ist das von Griess <sup>1)</sup> vorgeschlagene Reagens mit  $\alpha$ -Naphthylamin, welches durch einen Ministerialerlass vom 31. Juli 1894 in Elsass-Lothringen eingeführt wurde <sup>2)</sup>, zwar ziemlich empfindlich, aber doch für den vorliegenden Zweck viel weniger geeignet. Zunächst ist schon lästig, dass dieses Reagens sehr schwer farblos zu erhalten ist und sich beim Aufbewahren nicht gut hält. Noch störender ist die Schwerlöslichkeit des gelbrothen Farbstoffes, der namentlich bei der Prüfung harter oder salzhaltiger Wässer in unansehnlichen Flocken ausfällt; dies macht natürlich eine colorimetrische Bestimmung ganz unmöglich. Ohne daher die Verwendbarkeit dieses Reagens zur Prüfung der Schwefelsäure auf Nitrosylschwefelsäure <sup>3)</sup>, über die ich keine Versuche angestellt habe, in Frage stellen zu wollen, kann ich es für Wasseruntersuchung nicht für scharf und charakteristisch genug erachten. Noch weniger hält das Verfahren von Riegler <sup>4)</sup> den Vergleich mit der soeben beschriebenen neuen Methode aus; die Naphthionsäure, ebenso wie zahlreiche andere, leicht diazotirbare Substanzen, die ich auch zu meinen Versuchen herangezogen habe, wirkt schon durch ihre Fluorescenz störend. Die Lösungen der 1-Amido-8-naphtol-4.6-disulfosäure fluoresciren unter den angegebenen Bedingungen nicht; durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, werden sie gelb gefärbt. Eine Verwechaelung dieser Gelbfärbung mit dem leuchtend bordeauxrothen Farbstoff, auf dessen Bildung die beschriebene Wasserprüfung beruht, ist vollständig ausgeschlossen.

Proben der soeben beschriebenen neuen Reagentien, fertig für die Wasserprüfung zubereitet, werden aus dem Unterrichtslaboratorium

<sup>1)</sup> Diese Berichte 12, 427.

<sup>2)</sup> Jahrbuch der Medizinalverwaltung in Elsass-Lothringen 7, 130.

<sup>3)</sup> Lunge und Lw off, Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 348.

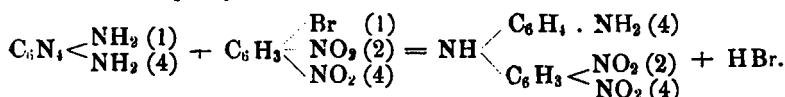
<sup>4)</sup> Zeitschr. f. analyt. Chemie 35, 677; 36, 377; Koenig, Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, zweite Aufl. 1898, 610.

für angewandte Chemie zu Halle a/S., Domplatz 1, an Interessenten bereitwilligst kostenfrei abgegeben<sup>1)</sup>. An Stelle der Controllösungen mit bekanntem Nitritgehalt kann man sich noch bequemer einer Farbenscala auf Papier zur colorimetrischen Vergleichung bedienen.

## 27. M. Groneberg: Ueber Benzylidenderivate des Triaminodiphenylamins.

(Eingegangen am 27. December.)

Nach den Angaben von Nietzki und Ernst (Ber. 28, 1852) stellte ich aus *p*-Phenylendiamin und Brom-2,4-dinitrobenzol das Aminodinitrodiphenylamin dar.



Dieses reducirte ich mit Zinnchlorür und Salzsäure zu Triaminodiphenylamin und fällte aus der Zinndoppelsalzlösung das Zinn mit Schwefelwasserstoff aus.

Zur Darstellung der Benzylidenverbindung verfuhr ich ursprünglich folgendermaassen:

Ich versetzte die Lösung des salzsauren Triaminodiphenylamins mit Natronlauge, schüttelte die durch Oxydation der freien Base sich schnell blau färbende Flüssigkeit mit Aether aus, versetzte die ätherische Lösung mit Benzaldehyd und destillirte den Aether ab. Den Rückstand erhitzte ich eine Stunde im Wasserbade, dann nahm ich ihn mit einem Gemisch von Aether und Chloroform auf und gab etwas Kaliumcarbonat hinzu, um den Aether zu trocknen und etwa vorhandene Benzoësäure zu binden. Nach einigen Stunden wurde die Lösung von Kaliumcarbonat abfiltrirt und in Petroläther gegossen; die Benzylidenverbindung schied sich in gelben Flocken aus.

<sup>1)</sup> Infolge eines Experimentalvortrags im Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker (auf dessen erweiterte Wiedergabe in der Zeitschrift für angewandte Chemie [1900, 33] ich wegen genauerer experimenteller Daten verweise) laufen nun freilich so viele Zuschriften bei mir ein, dass ich fürchte, die Wünsche der HHrn. Collegen von hier aus nicht schnell genug befriedigen zu können, zumal die Reindarstellung grösserer Mengen 1-Amido-8-naphtol 4-6-disulfosäure vorläufig noch einige technische Schwierigkeiten verursacht. Ich habe daher die Verpackung und den Versand der Gratisproben der Firma J. F. Schwarzlose Söhne (Berlin SW., Markgrafenstr. 29) übertragen, welche in bacteriologischen Kreisen bereits durch die Einführung des Loeffler'schen Mäusebacillus bekannt ist. Erdmann.