

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1902. Heft 1.

Ueber die angebliche Reaction von Brucin auf salpetrige Säure.

Von G. Lunge.

Bei der Fortsetzung seiner verdienstlichen Arbeiten über Wasseranalyse (Chem. Z. 1901 S. 586) beschreibt L. W. Winkler in Budapest die bekanntlich von mir aufgefundene, mit Lwoff (Zeitschr. f. angew. Ch. 1894 S. 346 ff.) durchgearbeitete Methode der colorimetrischen Bestimmung sehr kleiner Mengen von Salpetersäure oder Nitraten durch die mit Brucin nach längerer Zeit oder sofort beim Erhitzen auftretende gelbe Färbung, die er in allen wesentlichen Stücken nach unseren Vorschriften anwendet und worüber er recht gute Belegzahlen giebt.

Weiterhin aber sagt er: „Die Versuche zeigten, dass die salpetrige Säure sich zur Brucin-Schwefelsäure gerade so verhält, wie die Salpetersäure, d. h. die Brucinlösung wird von Nitrit- und Nitratlösungen äquivalenter Concentration gleich gelb gefärbt. Zu den Versuchen wurde eine mit Silbernitrit und Natriumchlorid bereitete Natriumnitritlösung benutzt, die im Liter 5 mg N_2O_3 = 7,1 mg N_2O_5 enthielt. Die gefundene Menge von N_2O_3 , in N_2O_5 ausgedrückt war 6,5 mg. 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.“

Diese Angabe steht in schroffem Widerspruch zu der in unserem oben angeführten Aufsätze, S. 347, zu findenden Äusserung: „Wir haben uns auf das Bestimmteste überzeugt, dass Brucin in der That mit Salpetrigsäure (bez. Nitrosylschwefelsäure) nicht die bekannte Farbenreaction giebt“. Bis dahin war allerdings ausdrücklich oder stillschweigend von allen Autoren angenommen worden, dass Brucin auch mit salpetriger Säure die Farbenreaction giebt, und es war überhaupt kein Reagens bekannt, welches gestattete, kleine Mengen von Salpetersäure neben salpetriger Säure qualitativ nachzuweisen. Diese Lücke füllten wir eben durch das Brucin aus.

Der Widerspruch zwischen Winkler und mir ist ein unüberbrückbarer; nur einer von uns kann Recht haben. Ich habe diese

Sache nochmals vorgenommen, und werde im Folgenden erweisen, dass ich Recht habe, d. h. dass Brucin wirklich nur auf Salpetersäure reagiert, nicht aber auf salpetrige Säure, so lange diese nicht in Salpetersäure übergegangen ist.

Es ist nun freilich schwerer als gewöhnlich angenommen wird, ein von Salpetersäure völlig freies Nitrit zu bekommen. Dass das im Handel vorkommende „chemisch reine“ Kalium- oder Natriumnitrit diese Forderung nicht erfüllt, ist selbstverständlich. Man hat von jeher lieber zum Silbernitrit gegriffen, das ja wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser sich sehr leicht umkrystallisieren und reinigen lässt. Für quantitative Zwecke ist diese Verbindung in der That die günstigste, und ich habe sie selbst mit bestem Erfolge als Ursubstanz angewendet, als ich i. J. 1878 und später meine „Nitrometermethoden“ ausarbeitete. Aber die quantitative Reinigung von den letzten Spuren von Silbernitrat ist in der That sehr schwierig. Ein von einem Kollegen mit grösster Sorgfalt gereinigtes und von ihm als „chemisch rein“ bezeichnetes Silbernitrat, das ihm bei der Analyse 70,02 und 70,07, im Mittel 70,04 Proc. Ag (statt 70,098) ergeben hatte, erwies sich gegenüber Brucin noch als nitrathaltig. Man muss natürlich bedenken, dass der Unterschied von 0,06 Proc. im Silbergehalt gegenüber dem theoretischen Gehalte seinem mehrfachen Betrage an Nitrat entspricht.

Viel schlimmer aber steht die Sache mit wässrigen Lösungen. Allbekannt ist, dass freie salpetrige Säure in verdünnter wässriger Lösung äusserst schnell in Salpetersäure übergeht, was sich qualitativ als momentane Reaction nachweisen lässt. Aber auch Lösungen von alkalischen Nitraten sind sehr veränderlich, und zwar um so schneller, je verdünnter sie sind. Es begegnete mir einmal, dass eine für einen Collegienversuch hergestellte, sehr verdünnte Lösung von Natriumnitrit (1 mg im Liter), als ich sie nach wenigen Wochen mit dem vielleicht empfindlichsten aller Farben-Indicatoren, dem Griess'schen Reagens, probirte, gar keine salpetrige Säure mehr anzeigte. Es ist also nicht angängig, wie es Winkler gethan hat, eine aus Silbernitrit und Chlornatrium dar-

gestellte, nur 5 mg N_2O_3 im Liter enthaltende Lösung als eine von Nitrat völlig freie zu betrachten. Selbst wenn sein Silbernitrit merkwürdigerweise ganz frei von Nitrat gewesen wäre, so ist keinerlei Garantie dafür vorhanden, wie viel des Nitrats in jener äusserst verdünnten Lösung in Nitrat übergegangen war. Wenn nicht (wovon nichts gesagt ist) durch ganz besonders langes Kochen luftfrei gemachtes Wasser angewendet worden ist, so wird schon nach kurzer Zeit eine merkliche Menge von Nitrat entstanden sein.

Selbst angenommen aber, dass Winkler's Lösung aus absolut reinem Silbernitrit und ausgekochtem Wasser bereitet, frisch angewendet und völlig frei von Nitrat war (von welchen Dingen er nichts erwähnt), so konnte schon die Art seiner Manipulation aus der salpetrigen Säure Salpetersäure erzeugen. Wenn man nämlich die Vermischung der verdünnten Nitritlösung mit concentrirter Schwefelsäure nicht derartig vornimmt, dass die erstere tropfenweise unter fortwährendem Umschütteln in die Schwefelsäure einfließt, sodass die freiwerdende salpetrige Säure augenblicklich in Nitrosylschwefelsäure übergeht, wenn vielmehr die salpetrige Säure beim Freiwerden auch nur einen Augenblick einen Überschuss von Wasser vorfindet, so muss sie eben nach der Reaction:

$$3 \text{NO}_2\text{H} = \text{NO}_3\text{H} + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$$

theilweise in Salpetersäure übergehen.

Jedenfalls musste ich zur Aufklärung des Sachverhaltes selbst der vorliegenden Frage nochmals näher treten. Mit Lwoff hatte ich als Ausgangspunkt eine salpetersäurefreie „Nitrose“, d. h. Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in reiner Schwefelsäure angewendet. Da mir eine solche sicher salpetersäurefreie Nitrose im Augenblick nicht zu Gebote stand, so schlug ich zunächst einen anderen Weg ein. Der Siedepunkt des Amylnitrits ($94 - 95^\circ$) ist von dem des Amylnitrats ($147 - 148^\circ$) soweit entfernt, dass es nicht schwierig ist, bei der Rectification des ersteren jeden Rückhalt an Nitrat zu vermeiden. In der That stellte sich sogar das in meinem Laboratorium vorhandene Amylnitrit ohne Weiteres als nitratfrei heraus. Wenn man von diesem vorsichtig ein wenig in ziemlich concentrirte Schwefelsäure giebt, so tritt heftiges Aufschäumen auf, indem natürlich der Ester durch die Säure verseift wird. Man darf nicht zu viel Amylnitrit zugeben, weil sonst eine gar zu heftige Reaction eintritt und die Flüssigkeit gelb bis braun wird. Dies wird vermieden und eine wasserhelle Lösung erhalten, wenn man reine concentrirte Schwefelsäure (95 Proc.) mit

etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volums Wasser verdünnt, abkühlen lässt und nur einen oder zwei Tropfen Amylnitrit zusetzt. Die bei der Verseifung freiwerdende salpetrige Säure löst sich natürlich augenblicklich in der Schwefelsäure als Nitrosylschwefelsäure auf, die ja bekanntlich äusserst beständig ist und einen Dauer-Zustand des Nitrosyl-Radicals vorstellt, während Salpetersäure daraus nur dann entsteht, wenn ziemlich starke Verdünnung mit Wasser vorgenommen wird.

Zur Anstellung der Versuche mit Brucin wurde folgendermaassen verfahren.

Sogenannte „chemisch reine“ Schwefelsäure wurde drei Stunden lang mit Ammoniumsulfat gekocht. Sie gab dann keine deutliche Reaction mit Diphenylamin mehr, war aber immer noch nicht völlig frei von der auf obigem Wege sehr schwer zerstörbaren Salpetersäure (vergl. Lunge und Abenius, d. Zeitschr. 1891, 608), denn beim Auflösen von 0,1 g Brucin in 50 ccm der Säure wurde diese blassroth, am nächsten Tage hellgelb. Dies beeinträchtigte aber ihre Verwendung für den vorliegenden Zweck nicht, denn in der Regel wurden nur 2 bis 5 Tropfen dieser Schwefelsäure-Brucinlösung auf ca. 5 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit verwendet, wobei ihre Eigenfärbung völlig verschwand. Andererseits enthielten doch die für jede Reaction verwendeten Mengen derselben Säure (2—3 ccm) eine so geringe Spur von Salpetersäure, dass auch bei etwas Verdünnung mit Wasser die Reaction mit Brucin ausblieb, während der Zusatz einer äusserst geringen Menge von verdünnter Salpetersäure (geschätzt auf 0,1 mg HNO_3) sofort eine starke Reaction ergab.

Für jede der folgenden Proben wurden nun ca. 3 ccm Schwefelsäure mit $\frac{1}{3} - \frac{1}{5}$ Wasser verdünnt, abgekühlt und 2 Tropfen Amylnitrit zugesetzt. Dies wird ungefähr 40 mg N_2O_3 entsprechen. Freilich kann man nicht annehmen, dass alles Amylnitrit sofort verseift ist, also sämtliche 40 mg N_2O_3 ausgeschieden sind; dass aber sofort eine ganz erhebliche Menge von Nitrosylschwefelsäure entsteht, wird dadurch erwiesen, dass eine mit reiner Schwefelsäure farblos bleibende Jodkaliumlösung durch einen Tropfen der obigen Flüssigkeit stark gebräunt wird.

Dieselbe Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure-Brucinlösung versetzt, bleibt vollkommen farblos. Setzt man dann eine kleine Menge Salpetersäure hinzu, die ich auf höchstens 0,5 mg HNO_3 schätze, so entsteht die bekannte rothe, später gelbe Färbung. Allerdings ist die Salpetersäure-Brucinreaction in diesem Falle nicht ganz so empfindlich, als wenn man bei Abwesenheit

von Amylnitrat bez. dem daraus entstehenden Amylalkohol arbeitet, denn in diesem Falle bringt schon etwa 0,1 mg HNO_3 eine gute Reaction hervor. Da aber jedenfalls in der mit Amylnitrat allein versetzten Säure mindestens die hundertfache Menge von salpetriger Säure (in Form von Nitrosylschwefelsäure) vorhanden ist und sie doch mit Brucin nicht reagiert, so darf man es mit Bestimmtheit aussprechen, dass salpetrige Säure oder Verbindungen, welche dieselben Ionen abgeben, auf Brucin-Schwefelsäure nicht reagieren, und dass in den Fällen, wo man eine solche Reaction bemerkt hat, entweder das verwendete Nitrit ein wenig Nitrat enthielt, oder bei dem Freiwerden der salpetrigen Säure in Gegenwart einer genügenden Menge von Wasser sich Salpetersäure gebildet hatte.

Nun ging ich aber noch weiter. Aus 15 mg „chemisch reinen“ Silbernitrits, 20 mg reinem Chlornatrium und 1 Liter ausgekochtem, noch heissem Wasser stellte ich eine Natriumnitritlösung her, die im Liter fast genau soviel N_2O_3 wie die von Winkler benutzte (5 mg) enthalten musste. Sie wurde im verschlossenen Kolben erkalten gelassen und frisch benutzt wie folgt.

Je 3 ccm der reinen Schwefelsäure wurden tropfenweise unter gutem Schütteln mit 1 ccm der Nitritlösung versetzt, abgekühlt und 5 Tropfen Brucinlösung zugesetzt. Es entstand keine Färbung; ebensowenig wenn man das Brucin zu der noch heißen Flüssigkeit setzte.

Als aber auf eine ebenso bereitete Mischung von Schwefelsäure, Nitritlösung in Brucin und Wasser ein wenig neue Nitritlösung ($\frac{1}{2}$ ccm) aufgeschichtet wurde, so entstand an der Berührungsstelle, wo sich freie wässrige salpetrige Säure und daher sofort auch Salpetersäure bilden musste, sofort eine starke Rosafärbung; bei gelindem Schütteln theilte sich diese der ganzen oberen wässrigen Schicht mit, ging aber natürlich in Folge der Erwärmung sehr bald in Gelb über. Genau dasselbe trat ein, wenn man die Schwefelsäure nur mit Wasser (statt mit Nitritlösung) verdünnte, dann Brucinlösung zusetzte und nun $\frac{1}{2}$ ccm Nitritlösung darauf schichtete.

Nun wurde 1 ccm Nitritlösung zuerst mit nur einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, um eben freies NO_2H und dadurch auch NO_3H zu erzeugen, dann erst mit 3 ccm conc. Schwefelsäure vermischt, abgekühlt und 3 Tropfen Brucinlösung zugesetzt. Diese bewirkten sofort eine starke Roth- und später Gelbfärbung.

3 ccm conc. reine Schwefelsäure, versetzt

mit 3 Tropfen Brucinlösung, gaben keine Färbung. Darauf $\frac{1}{2}$ ccm Wasser geschichtet: wieder keine Färbung an der Berührungszone. Nun 1 ccm Nitritlösung zugesetzt, die also gleich verdünnte Säure antraf, ehe sie an die brucinhaltige Schwefelsäure gelangte: sofort starke Färbung.

Macht man die Versuche, statt eine Brucinlösung in concentrirter Schwefelsäure einzutropfen, mit 1 ccm stark verdünnter (1:10) Schwefelsäure-Brucinlösung, so entsteht sofort Färbung, weil jetzt der Wasserüberschuss die Bildung von Salpetersäure bedingt. Nun folgende Gegenversuche: 3 ccm Schwefelsäure, verdünnt, mit 1 ccm von einer Spur, sage 0,01 mg HNO_3 , Salpetersäure enthalten dem Wasser, abgekühlt und mit 5 Tropfen Brucinlösung versetzt, giebt eine starke rothgelbe Färbung. Genau dasselbe tritt ein, wenn man die Schwefelsäure mit 1 ccm Nitritlösung und noch mit 0,01 mg HNO_3 (also verdünnte Salpetersäure) versetzt.

Endlich Folgendes: 1 ccm der Nitritlösung, tropfenweise unter Umschütteln in conc. Schwefelsäure gelöst, abgekühlt, ca. 20 mg festes Brucin eingeworfen: keine Färbung. Dazu 1 Tropfen Wasser, eine Spur Salpetersäure enthaltend etwa $\frac{1}{100}$ mg HNO_3 : ganz stark rothe Färbung.

Ich wüsste nicht, wie man die Versuche noch weiter variiren sollte, um die Wahrheit zu erforschen; sie sind alle eindeutig und erwiesen einwandsfrei, dass Brucin nur auf Salpetersäure, nicht auf salpetrige Säure reagiert und dass, wenn man eine Brucinreaction bei einem salpetersäurefreien Nitrit bekommt, dies daran liegt, dass sich bei der Manipulation selbst aus der salpetrigen Säure Salpetersäure bildet. Dies wird stets dann eintreten, wenn die salpetrige Säure nicht sofort beim Freiwerden durch Zusammentreffen mit einem Überschusse von conc. Schwefelsäure in die Dauerform der Nitrosylschwefelsäure übergehen kann. Man wird also, um Substanzen auf die Anwesenheit von Salpetersäure neben salpetriger Säure zu prüfen, sie mit der gehörigen Vorsicht in eine „Nitrose“ überführen müssen, und diese vor Verdünnung mit Wasser schützen, also, mit Brucin, gelöst in ziemlich concentrirter Schwefelsäure, versetzen müssen. Darauf gründen sich grade die seiner Zeit von Lwoff und mir gegebenen Vorschriften zur Benutzung dieser fast nur zu empfindlichen Reaction.

Zürich, November 1901.