© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Beiträge zur Kenntnifs der Salicylfäure und ihrer Anwendung

von

Dr. F. Wibel.

Die im Folgenden gegebenen Mittheilungen find aus den verfchiedenartigften Arbeiten allgemeineren und fpecielleren Gefichtspunktes hervorgegangen. Ausgeführt in dem hiefigen Chemifchen Staats-Laboratorium habe ich mich dabei der wirkfamen Unterftützung meines Affiftenten, des Hrn. Dr. A. Engelbrecht, zu erfreuen gehabt.

---

1. Die Verflüchtigung der Salicylfäure mit den Dämpfen von Waffer, Alkohol und Aether.

Bei Gelegenheit einer Reihe von Unterfuchungen, in denen es auf quantitative Beftimmung von freier und gebundener Salicylfäure ankam, wurde ich auf die Vermuthung geführt, dafs die Salicylfäure aus Löfungen mit den verdampfenden Medien fich verflüchtige. Stände ein folches Verhalten fchon an und für fich nicht vereinzelt da (Chlornatrium, Ammonfalze, Borfäure u. f. w.), fo war es hier um fo naheliegender, als ja bekanntlich die verwandte Benzoëfäure in fehr erheblichem Grade jene Erfcheinung zeigt.

In der That hat fich meine Vermuthung vollkommen beftätigt. Die bei den entfprechenden Verfuchen gewonnenen

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Refultate find nun von allgemeinerem Intereffe, nicht nur weil fie mancherlei Fingerzeige für die analytifche Beftimmung der Salicylfäure und für deren praktifche Verwendung geben, fondern auch weil jene Eigenfchaft der fo viel unterfuchten und befprochenen Säure in der chemifchen Literatur bisher fo gut wie gar nicht Erwähnung gefunden hat. Nur in einer einzigen Arbeit, nämlich der von FRANZ FARSKÝ über die Verbindungen der Salicylfäure mit den Eiweifs-Körpern[1]), begegnet man der Feftftellung der Thatfache in einigen andeutenden Worten.

Meine Verfuche erftrecken fich nun auf das Verhalten der Salicylfäure in folgenden Löfungen: 1) Waffer, 2) Waffer und Salzfäure, 3) Waffer und Chlorammonium, 4) Alkohol und 5) Aether.

Will man fich von dem Vorgange felbft überzeugen, fo genügt es z. B. eine der erftgenannten vier Löfungen in einer Porzellanfchaale auf dem Wafferbade weit unter dem Kochpunkte (etwa 70—80°) zu erhitzen, einen grofsen Trichter derartig über die Schale zu ftülpen, dafs er mit deren Rändern gar nicht in Berührung kommt, alfo von einer Efflorescenz nicht die Rede fein kann. Nach kurzer Zeit wird man an den Trichterwänden entweder unmittelbar ausgezeichnete feine Kryftallnadeln beobachten oder aber aus den herablaufenden Waffertropfen bei weiterer Verdunftung Kryftallaggregate fich ausfcheiden fehen. Auch bemerkt man leicht, dafs fich die verfchiedenen Löfungen dem Grade nach abweichend verhalten: die rein wäffrige zeigt die Erfcheinung am auffallendften. Dahingegen wird bei dem Verdunften der Aether-Löfung (bei natürlich ganz geringem Wärmegrad von etwa 20—30° C.) keinerlei Kryftallabfatz an der Trichterwand beobachtet.

Diefe merkwürdigen Unterfchiede auch quantitativ klarzuftellen, mufste die nächfte Aufgabe fein. Es wurde dafür eine durch fehr vorfichtige Sublimation gereinigte Säure in

---

[1]) Sitzungsber. Wien. Akad. 74 Bd. 2. Abth. Jahrg. 1876. S. 54 ff. I. Ausz. Chem. Centralbl. [3. F.] VIII. 1877, S. 148.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Anwendung gebracht, deren Trocknung unter dem Exficcator über Schwefelfäure erfolgte. Denn es ftellte fich alsbald heraus, dafs die Neigung der Salicylfäure zum Verflüchtigen mit Wafferdämpfen grofs genug ift, um die Erzielung eines conftanten Gewichts bei einer feuchten Probe fehr zu erfchweren. Nun können aber felbftverftändlich quantitative Verdunftungsbeftimmungen diefer Art nur dann Anfpruch auf Werth erheben, wenn die bei der Verdunftung herrfchenden Verhältniffe die abfolut gleichen gewefen find. Sobald irgend einer der hier in Betracht kommenden wefentlichen Factoren fich ändert, wird man keine vergleichbaren Zahlen bekommen. Deshalb wurden ftets annähernd gleiche Mengen Salicylfäure verwandt, die zur Verdunftung gebrachten Löfungsmengen waren ftets diefelben (20 cc.), die Porzellanfchaalen hatten bei gleicher Form gleichen Durchmeffer (7 centim.) d. h. die Verdunftungsoberfläche war und blieb annähernd diefelbe, die Temperatur war (von den Verfuchen mit Aether abgefehen) diefelbe (70—80° C.), die Ausführung der Verfuche blieb fich gleich, fo dafs alfo auch der Luftwechfel an den Oberflächen als gleich anzufehen ift und endlich fand die Trocknung der erzielten Rückftände in derfelben Art und Zeitdauer ftatt.

Eine zweite Verfuchsreihe — ganz ebenfo ausgeführt — fuchte zu ermitteln, ob und in welchem Umfange die Verflüchtigung der Säure bei Gegenwart eines ungelöft gebliebenen Ueberfchuffes derfelben eine Steigerung erfahre oder nicht. Dementfprechend wurden im Ueberfchuffe abgewogene Mengen demfelben Verfahren unterworfen.

Die Verfuchsrefultate find:

1. Salicylfäure in Waffer gelöft.

a. Angewandt 0,2000 grm. in 20 cc. Waffer, (klare Löfung). Erhalten wurden 0,1081 grm., alfo Verluft 0,0919 grm. = 45,9%.

b. Angewandt 1,000 grm. mit 20 cc. Waffer (überfättigte Löfung). Erhalten wurden 0,8930 grm., alfo Verluft 0,1070 grm. = 10,7 %.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

2. Salicylſäure in Salzſäure-haltigem Waſſer gelöſt.

a. Angewandte 0,09625 grm. mit 10 cc. Waſſer und 10 cc. concentr. Salzsäure (1,19) gaben 0,05775 grm. Rückſtand, alſo Verluſt 0,0385 grm. = 40,0 %.

b. Angewandte 0,1081 grm. in 20 cc. concentr. Salzsäure gaben 0,0840 grm. mithin Verluſt 0,0241 grm. = 22,3 %.

c. Angewandte 0,8930 grm. in 20 cc. concentr. Salzſäure (überſättigte Löſung) lieferten 0,8524 grm., demnach Verluſt 0, 0406 = 4,5 %.

3. Salicylſäure in Abſolut. Alkohol (99½%) gelöſt.

a. Angewandte 0,1905 grm. in 20 cc. Alkohol gaben 0,1600 grm. oder Verluſt 0,0305 = 16,0 %.

4. Salicylſäure in Aether gelöſt.

a. Angewandte 0,2051 grm. in 10 cc. Aether lieferten eine Zunahme = 0,0109 grm.

b. Angewandte 0,6310 grm. in 10 cc. Aether gaben eine Gewichtszunahme = 0,0108 grm. Da nun 10 cc. des Aethers für ſich unter gleichen Verhältnissen verdunſtet einen Rückſtand = 0,013 grm. geben, ſo erhellt, daſs weder in der verdünnteren noch in der concentrirteren aetheriſchen Löſung eine Verflüchtigung der Salicylſäure ſtattgefunden hat.

Demnach verflüchtigt ſich unter ſonſt gleichen Verhältniſſen an Salicylſäure aus den Löſungen in

Waſſer	45,9 %
Waſſer und Salzſäure (1,19), zur Hälfte verdünnt	40,0 %
in der concentr. Salzſäure	22,3 %
Abſolut. Alkohol (99½ %).	16,0 %
Aether	0,0 %

Man erſieht daraus zugleich, daſs die Gegenwart ſtärkerer Mineralſäuren den Verluſt erniedrigt, alſo der letztere nicht durch eine gleichzeitig eintretende etwaige Zerſetzung der Salicylſäure veranlaſst ſein kann.

Ferner erhellt aus den Daten 1b und 2c, daſs das Vorhandenſein überſchüſſiger Mengen von Salicylſäure allerdings den abſoluten Verluſt beim Verdunſten erhöht.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Schliefslich könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob das ausnahmsweife Verhalten des Aethers vielleicht auf die fo viel geringere, in Anwendung zu bringende Temperatur zurückzuführen wäre, ob alfo die Tenfion der Salicylfäure diefer Differenz entfprechend fo weit vermindert worden fei, dafs ihre bemerkbare Verflüchtigung aufhöre. Um auch hierüber Klarheit zu erhalten, wurden 0,1 grm. Salicylfäure in 15 cc. Waffer in einer Liebig'fchen Trockenröhre und in einem auf 30—35° C. gehaltenen Wafferbade unter einem Strome getrockneter Luft verdunftet. Zum conftanten Gewicht gebracht, enthielt die Röhre nur noch 0,0789 grm Salicylfäure; es war alfo ein Verluft von 24,1 % feftgeftellt. Und wenngleich diefe Zahlen mit den obigen wegen der äufseren Verhältniffe (15 ftatt 20 cc. Löfung, andere Form und Gröfse der Verdunftungsoberfläche, fchnellere Fortführung der gefättigten Luft u. f. w.) nicht direkt vergleichbar find, fo beweifen fie doch unwiderleglich, dafs die Salicylfäure auch bei diefer viel niedrigeren Temperatur (von 30—35°) ihre Neigung zur Verflüchtigung mit Dämpfen noch in erheblichem Grade bewahrt hat. Ebenfo folgt daraus, dafs die Nichtverflüchtigung derfelben mit Aether nur auf der fpecififchen Wirkung diefes letzteren und nicht auf der niederen Verfuchstemperatur beruht.

Eine weitere Discuffion diefer nicht unintereffanten Beobachtungen mufs ich mir für eine andere Gelegenheit vorbehalten; hier fei nur noch geftattet, den Inhalt der vorftehenden Mittheilung kurz zufammenzufaffen:

1. Die Salicylfäure hat gleich der Benzoëfäure und vielen andern Körpern die Neigung, fich mit Dämpfen von niedrigen Temperaturen zu verflüchtigen.
2. Selbft bei 30—35° C. ift diefe Verflüchtigung noch fehr erheblich.
3. Unter fonft gleichen Verhältniffen verflüchtigt fich dieffelbe aus wäffrigen Löfungen am ftärkften, aus ftarkfauren weniger, aus abfolutem Alkohol am wenigften, aber noch immer in fehr bemerkenswerther Menge.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

4. Aether hindert diefe Verfluchtigung vollkommen, fo dafs aus feinen Löfungen die Salicylfäure ohne Verluft wiedergewonnen wird.
5. Diefe bisher wenig befprochenen Eigenfchaften der Salicylfäure find natürlich auch von befonderer Bedeutung für die analytifche Chemie hinfichtlich ihrer quantitativen Beftimmung und für die chemifche Technik bei der verfchiedenen jetzt eingeführten Verarbeitung der Säure.

---

2. Die quantitative Beftimmung der Salicylfäure auf colorimetrifchem Wege mittels Eifenchlorid.

An qualitativen Reagentien fehr empfindlicher Art auf Salicylfäure fehlt es uns nicht[1]) und gerade die Eifenchlorid-Reaction ift fchon lange als vorzügliches Erkennungsmittel bekannt. ALMÉN hat bei Verdünnungen von $^1/_{100000}$ noch eine intenfive Violettfärbung erhalten. Auch ift diefe felbe Reaction wegen ihrer mannichfachen Vorzüge fchon für die Acidimetrie und Alkalimetrie verwerthet worden.[2])

Die Beftrebungen zur Gewinnung einer ebenfo bequemen wie ficheren quantitativen Methode haben hiemit nicht gleichen Schritt gehalten. So lange die Salicylfäure als alleinige Säure im freien Zuftande vorliegt, ift natürlich die Titration mit Normalbaryt- oder Normalammon-Löfung der fehr einfache Weg. Wenn aber diefelbe als Salz oder in alkalifcher Löfung gegeben war, fo blieb Nichts übrig, als daffelbe mit irgend einer Säure z. B. Salzfäure zu zerfetzen, einzudampfen, den Trockenrückftand mit Aether oder Alkohol zu extrahiren und den aus diefem Extract gewonnenen Rückftand zu wägen.

---

[1]) Vgl. hier z. B. die neueften Arbeiten von A. ALMÉN im Archiv der Pharm. [3] Bd. 7, S. 44 ff., Frefen. Ztfchr., Jahrg. 17. 1878, S. 108.

[2]) Vgl. z. B. H. WEISKE in Kolbe Journ. pract. Ch., 12. Bd. (1875), S. 157 und FR. FARSKY in Wien. Sitz. Ber. Bd. 74, Abthl. 2, Jahrg. 1876, S. 61 ff.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Zunächſt muſs nun hier auf Grund meiner a. a. O. gegebenen Feſtſtellungen, daſs freie Salicylſäure beim Verdunſten ihrer wäſſrigen, ſauren oder alkoholiſchen Löſungen in ſehr erheblichem Grade ſich mit verflüchtigt, ſofort erkannt werden, daſs jenes Verfahren niemals genaue und in vielen Fällen ſehr ungenaue Reſultate liefern wird.

Ueberdies aber iſt daſſelbe ſehr weitläufig und macht ſchon an und für ſich den lebhaften Wunſch nach einer direkten Beſtimmungsmethode rege. Ich habe nun, ausgehend von der in ihrer Feinheit bereits geſchilderten Eiſenchlorid-Reaction, verſucht, dieſem Wunſche gerecht zu werden und zwar auf dem denkbar einfachſten und ſchnellſten, nämlich dem colorimetriſchen Wege. Die Ergebniſſe dieſer Arbeiten unterbreite ich jetzt dem Urtheile meiner Collegen.

Die colorimetriſche Beſtimmung der Salicylſäure ſtöſst auf eine Reihe von Hinderniſſen, die zuvor weggeräumt werden müſſen. Man bedarf einer, von der freien Salicylſäure abgeſehen, abſolut neutralen Löſung, da die geringſten Mengen gegenwärtiger freier Baſen (Ammon etc.) und Säuren den Eintritt der Reaction entweder ganz verhindern oder doch den Farbenton ſo abändern, daſs ein colorimetriſcher Vergleich nicht mehr möglich iſt. Deſshalb muſs alſo in erſter Linie das Eiſenchlorid ganz neutral ſein und in zweiter Linie eine Neutraliſation der Löſung ſelbſt garantirt ſein. Auch hierbei ergeben ſich dann unangenehme Erfahrungen hinſichtlich des Farbentones, weil die ſo mit Ammon-, Kali- oder Natron-Salzen vermiſchten Löſungen nicht nur unter einander, ſondern auch mit den aus reiner Salicylſäure hergeſtellten farbigen Flüſſigkeiten abweichende Nuancen zeigen. Ich habe nun nach einigem Probiren gefunden, daſs eine Herſtellung der Neutralität mittelſt Ammoniak oder Chlorammonium alle dieſe Uebelſtände hebt, vorausgeſetzt, daſs bis zum Verjagen des überſchuſsigen Ammoniaks erhitzt wurde, daſs ein Ueberſchuſs von Chlorammonium zugeſetzt war und daſs endlich auch die Normalflüſſigkeiten — die wir zukünftig »Standards« nennen wollen — unter Zuſatz dieſes letzteren bereitet worden waren.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Hat man alſo eine an ſich ſaure Salicylſäure-Löſung (etwa mit Salzſäure), ſo fügt man in möglichſt geringem Ueberſchuſs Ammon hinzu, verjagt das Zuviel und bringt noch einige Tropfen Chlorammonium hinzu. Iſt dagegen die betreffende Löſung alkaliſch (z. B. durch Gegenwart von Kohlenſauren Alkalien), ſo erhitzt man mit Chlorammonium bis keine Ammon-Dämpfe mehr entweichen, ſetzt abermals einige Tropfen Chlorammonium zu und die Löſung iſt für die quantitative Beſtimmung fertig.

Als erſtes Erforderniſs für die Ausführung der Analyſe tritt nun die Anfertigung der Standards in den Vordergrund. Selbſtverſtändlich kann ein colorimetriſches Verfahren nur gute Zahlen liefern, wenn man ſtets die gleichen Flüſſigkeitsmengen bei gleicher Dickenſchicht und annähernd gleichem Beleuchtungsmodus prüft. Ich habe deshalb am bequemſten gefunden, immer mit 10 cc. zu arbeiten und die gewöhnlichen Proberöhrchen von ausgeſucht gleichem Caliber zu verwenden. Es zeigt ſich dann alsbald, daſs bei einem Gehalte von 0,0001 grm. Salicylſäure in den 10 cc. der mit Eiſenchlorid verſetzten Löſung ſo ziemlich der ſchwächſte, bei einem Gehalte von 0,001 grm. ſo ziemlich der ſtärkſte Farbenton erreicht wird, welcher für colorimetriſche Zwecke noch verwerthbar iſt. Am beſten ſind aber die Farbenunterſchiede in den gröſseren Verdünnungen wahrzunehmen und gebrauche ich deshalb von den höheren Standards nur zwei, nämlich No. 6 = 0,00075 und No. 7 = 0,001 grm. und zwar nur zur orientirenden Beſtimmung, dagegen die unteren fünf, nämlich:

No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	
0,0001	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005	grm. in 10 cc.

zur eigentlichen Analyſe. Die Bereitung derſelben iſt ſehr einfach; man löſt z. B. 0,1 grm. reinſter Salicylſäure in 1000 cc. Waſſer, nimmt 5 Proberöhrchen genannter Art, an denen der Rauminhalt von 10 cc. vorher markirt iſt, läſst der Reihe nach 1, 2, 3, 4, 5 cc. der Normallöſung eintropfen, ſetzt etwas Chlorammonium, dann einige Tropfen einer ſehr verdünnten und neutralen Eiſenchlorid-Löſung zu, bis keine Verſtärkung des Farbentones zu bemerken iſt, füllt bis zur Marke Waſſer auf und verſchlieſst dann gut mit einem Korkpfropfen.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Mit Hülfe diefer einmal bereiteten Standard-Löfungen wird nun die Ausführung einer beliebigen Salicylfäure-Beftimmung fehr leicht fein. Eine abgewogene Menge Originalfubftanz wird in Waffer gelöft, unter allen Umftänden mit etwas Chlorammonium verfetzt und, falls fie durch eine andere als die Salicylfäure fauer oder aber alkalifch war, in der obengefchilderten Weife vorbereitet, dann auf ein beftimmtes Volum z. B. 100 cc. gebracht, davon z. B. 1 cc. in ein gleichartiges Proberöhrchen mit dem markirten Volum von 10 cc. entnommen, etwas verdünntes Eifenchlorid zugefügt und bis zur Marke mit Waffer aufgefüllt. Umgefchüttelt ift fie direkt mit den Standards zu vergleichen und zwar am beften bei fchräg auffallendem Lichte gegen eine Unterlage von weifsem Papier oder eine Porzellanplatte gehalten, wobei man leicht den betreffenden Farbenton findet, ja auch noch mit Sicherheit die zwifchen den Standard-Nummern liegenden Farbentöne refp. Gehalte fchätzen kann. Reichte jenes 1 cc. nicht hin, um eine überhaupt merkbare Färbung zu geben, fo nimmt man 1, 2, 3 u. f. w. cc. oder man bringt die urfprüngliche Löfung ftatt auf 100 nur auf 50 cc. u. f. w.

Die Einfachheit des Verfahrens fpringt in die Augen; man bedarf aufser den Löfungen von Chlorammon, Eifenchlorid etc. und den Standards nur einiger guter Mifch-Cylinder, Buretten und Pipetten, fowie einiger mit den Standard-Röhren gleichen Proberöhrchen mit markirtem Volum von 10 cc. Ihr entfpricht die Kürze des zu einer Beftimmung erforderlichen Zeitaufwandes; in wenigen Minuten ift diefelbe von Anfang bis zu Ende durchgeführt. Als ein Beifpiel diene folgende Unterfuchung einer reinen Salicylfäure-Verbandwatte. Abgewogen wurden 0, 3 grm. und diefelben mit Waffer unter Zufatz von etwas Chorammonium (etwa 2 — 3 cc.) heifs extrahirt. Die abgegoffenen heifsen Extracte aufgefüllt bis 100 cc.; hiervon entfprachen 2 cc. nach obiger Behandlung dem Standard No. 2 — 3, enthielten alfo 0,00025 grm., woraus fich für 100 cc. = 0,3 grm. der Watte 0,00125 grm. oder 4,2% ergiebt.

Um mich jedoch auch über die Genauigkeit der Methode zu vergewiffern, wurden nachftehende Controllverfuche angeftellt.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Aus einer mit fehr reiner Salicylfäure bereiteten Löfung (1 grm. in 1000 cc.) find fechs verfchiedene Concentrationen von bekanntem Gehalte entnommen und dann fowohl acidimetrifch mittels Ammon-Löfung als colorimetrifch geprüft. Die Ergebniffe find:

No.	Angewandt		Gefundene Salicylfaure		
	cc.	enthaltend Salicylfäure	acidimetrifch	colorimetrifch	
				cc. der Löfung = Standard	entfpr. in 10 cc. der Löfung
1	10	0, 0005	0, 000510	5 = No. 2—3	0, 0005
2	10	0, 0010	— — —	1 = No. 1	0, 0010
3	10	0, 0015	0, 001548	1 = No. 1—2	0, 0015
4	10	0, 0020	0, 002064	1 = No. 2	0, 0020
5	10	0, 0025	0, 002610	1 = No. 2—3	0, 0025
6	10	0, 0050	0, 004970	1 = No. 5	0, 0050

Diefelben Einzellöfungen mit Natronlauge im Ueberfchufs verfetzt und dann nach obigen Vorfchriften mit Chlorammonium u. f. w. behandelt führten colorimetrifch zu ganz gleichen Werthen. Es gilt demnach die hier erwiefene Genauigkeit auch für den complicirteren Fall alkalifcher Flüffigkeiten.

Darf ich auf Grund diefer Beobachtungen und zahlreicher anderer Erfahrungen mit derfelben die Brauchbarkeit der Methode nach allen Richtungen wohl für feftgeftellt erachten, fo will ich andererfeits nicht verfchweigen, dafs fie natürlich wie jede analytifche Beftimmungsweife auch ihren »wunden Punkt« hat. Derfelbe kann weniger darin gefunden werden, dafs eine Verunreinigung der Salicylfäure mit andern die gleiche oder (eine ähnliche Eifenchlorid-Reaction liefernden) Verbindungen Phenol, Salicylige Säure u. f. w.) die Genauigkeit felbftverftändlich ftark beeinträchtigen wird; denn diefer Uebelftand macht fich bei allen fonftigen Beftimmungsarten in gleicher Weife geltend. Sondern er liegt in der allmähligen Veränderung der Standard-Löfungen felbft unter gewiffen uberrafchenden Verhältniffen, wodurch natürlich die einzig zeitraubende Operation ihrer Neubereitung wiederholt werden mufs. Während nämlich die

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Mehrzahl meiner Standards ſich jetzt ungefähr 6 Monate lang untadelhaft erhalten hat, wozu ein guter Verſchluſs der Röhren und ein Aufbewahren an dunkelem Orte das Ihrige beigetragen haben mögen, ſind andere von derſelben Bereitung herſtammende und gemeinſam mit erſteren aufbewahrte völlig entfarbt worden. Das Ueberraſchende dabei iſt nun aber, daſs gleichzeitig mit dieſer Entfärbung eine prächtige Vegetation von Schimmelpilzen ſich entfaltet hat und daſs dieſelbe nicht nur bei den ſehr ſchwachen, ſondern auch bei den ſtärkeren Löſungen eintrat. Alle Verſuche, dieſer Zerſtörung durch Auskochen ſämmtlicher Flüſſigkeiten, durch Zuſchmelzen der Röhren u. ſ. w. vorzubeugen, ſind bis jetzt von keinem ſicheren Erfolge gekrönt geweſen; hie und da zeigt ſich ſtets wieder die alte Erſcheinung. Es iſt hier nicht der Ort, auf dieſe letztere näher einzugehen und den etwaigen Zuſammenhang der einen mit der anderen Thatſache zu beſprechen ſowie ihre Tragweite zu beleuchten. Allein ich will wenigſtens die eine Wahrnehmung noch hinzufügen, daſs auch eine mit Chlorammonium verſetzte Normallöſung unſerer Salicylſäure (0, 1 auf 1000) die gleiche Schimmelbildung offenbarte, während dagegen eine ſolche ohne Chlorammonium ſich unverändert erhalten hat. Denn daraus entnehmen wir für unſere analytiſchen Zwecke den praktiſchen Wink, die für die etwaige Neubereitung der Standards vorräthig zu haltende Normallöſung ſtets ohne Zuſatz von Chlorammonium zu laſſen.

---

3. Die Beſchaffenheit einiger Salicylſäure-Verbandwatten.

Die Verwendung von Salicylſäure-Verbandſtoffen hat in neuerer Zeit bei der antiſeptiſchen Wundbehandlung einen groſsen Umfang gewonnen und wird daher ihre Bereitung in vielen chemiſchen Fabriken eifrigſt betrieben. Wie jedes der-

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

artige Verbandmittel, ſo hat auch die Salicyl-Watte dabei folgenden Anſprüchen möglichſt zu genügen: erſtens muſs ſie eine groſse Auffaugekraft beſitzen, um die Wundſecrete in ſich aufzunehmen und zweitens muſs ſie einen gewiſſen Salicylſäure-Gehalt aufweiſen, über deſſen Menge der benutzende Arzt in Kenntniſs geſetzt werden kann. Dieſen Vorbedingungen ſuchen die Fabrikanten durch eine geeignete entfettende Behandlung der Rohwatte und durch eine Tränkung dieſer ſo gewonnenen einfachen »Verbandwatte« mit Salicylſäure nachzukommen, wobei ſie den Gehalt an letzterer in Procenten angeben und »garantiren.«

Während nun die Stärke der Auffaugekraft durch die vergleichende Waſſerprobe (Schnelligkeit des Unterſinkens in möglichſt luftfreiem Waſſer) ſchnell erkannt zu werden vermag, findet die Prüfung auf den »garantirten« Salicylſäure-Gehalt einige Schwierigkeit. Dieſe beruht freilich zunächſt nur auf dem relativen Aufwand an Zeit; denn eine gehörige Extraction mit ſtarkem Alkohol oder Aether und Beſtimmung des Abdampfrückſtandes würde den Gehalt immerhin leicht und nahezu genau feſtſtellen laſſen. Noch weitläufiger und viel weniger genau wird aber dieſe Beſtimmung, falls in der Watte ein Theil oder alle Salicylſäure in gebundener Form vorhanden, d. h. durch die zur Entfettung verwendeten und nicht genügend ausgewaſchenen Materien (Soda u. ſ. w.) in ein Salz übergeführt iſt, eventuell ſogar noch ein Ueberſchuſs der letzteren durch eine alkaliſche Reaction des wäſſerigen Auszuges ſich verräth. Denn in dieſem Falle wird zur Feſtſtellung der Salicylſäure-Menge eine Zerſetzung des Extractes z. B. mit Salzſäure, ein Verdampfen zur Trockne, eine Erſchöpfung dieſes Rückſtandes mit Aether und ein Verdunſten dieſer Löſung erforderlich. Unter beiden Verhältniſſen iſt eine der Fehlerquellen gegeben durch die von mir a. a. O. nachgewieſene Verflüchtigung der Salicylſäure mit Dämpfen von niederer Temperatur; ſie wird in dem zuletzt geſchilderten Falle weit erheblicher ſein, weil hier wäſſerige oder ſchwach ſaure Extracte zur Verdunſtung gelangen, bei denen jene Verflüchtigung

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

am ſtärkſten erfolgt; ſie wird bei der zuerſt beſprochenen einfachen Extraction der Watte mit Alkohol oder Aether ganz vermieden werden können, wenn man nur das letztere Mittel in Anwendung bringt, weil mit den Aetherdämpfen Nichts von der Salicylſäure ſich verflüchtigt. Dagegen aber wird in dieſem Falle der Aether bei weniger gut entfetteten Watten eine Menge dieſer Fette mitextrahiren und alſo trotzdem ein falſches Reſultat, nämlich ein Zuviel ergeben.

Bewuſst oder unbewuſst ſind wohl dieſe Hinderniſſe einer leichten Prüfung die Urſache geweſen, warum man die Salicyl-Watten verhältniſsmäſsig ſelten auf ihren wahren Gehalt unterſucht hat, und warum es trotz vielfach erhobener Zweifel möglich war, geraume Zeit hindurch Watten mit »garantirten« Gehalten von 10 und 4% in den Handel zn bringen, die wie wir ſehen werden nicht entfernt dieſer Garantie entſprechen.

Es iſt mir nun, wie ich glaube, gelungen, in der colorimetriſchen Beſtimmung der Salicylſäure mit Eiſenchlorid ein ebenſo einfaches als genaues quantitatives Verfahren zu finden, welches ſich auch vortrefflich für die Prüfung jener Watten anwenden läſst. Die Einzelheiten der Ausführung dieſer Methode ſind an anderer Stelle gegeben; hier genügt es mit einigen Worten auf die ſpecielle Benutzung für unſeren Zweck hinzuweiſen.

Die betreffende Watte wird in ihrem wäſſerigen Extract zunächſt in einer Vorprobe darauf unterſucht, ob ſie ſauer oder alkaliſch reagirt, woraus ſich zugleich der Rückſchluſs ergibt, ob die vorhandene Salicylſäure ganz oder ihrer Hauptmenge nach in freiem Zuſtande oder als Salz zugegen iſt. Sollte letzteres der Fall ſein, ſo hat man nunmehr, da wohl kaum andere als Alkaliſalze in Betracht kommen, die geſammelten wäſſerigen Extracte der vorher gewogenen Probemenge ſo lange mit Chlorammonium zu erhitzen, bis keine Ammon-Dämpfe mehr entweichen. Von da an iſt das Verfahren für beide Eventualitäten daſſelbe; man ſetzt einige Tropfen Chlorammoniums zu, bringt die Extracte auf ein beſtimmtes Volum, nimmt von demſelben einige Cubikcentimeter

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

mit der Pipette, bringt diefe in ein Proberöhrchen von einem mit den fogen. Standard-Röhren gleichen Caliber und mit einer den Raum von 10 cc. andeutenden Marke, fetzt einige Tropfen ftark verdünnter neutraler Eifenchlorid-Löfung hinzu, füllt bis zur Marke Waffer auf und vergleicht nun mit den Standards.

Bei der grofsen Empfindlichkeit der Reaction genügt felbft bei den ärmften Watten die Anwendung von höchftens $^1/_2$ Gramm, und eine zweckmäfsige Extraction mit heifsem Waffer wird diefe vollftändig erfchöpft haben, ehe 100 CC. verbraucht wurden. Man bringt dann fchon aus Zweckmäfsigkeitsgründen für die Berechnung das Volum auf diefe Zahl. Ebenfo reichen meift 1—2 CC. diefer Löfung zur weiteren Beftimmung aus. Der in dem Standard ausgedrückte Werth führt dann durch eine einfache Rechnung zu dem $^0/_0$-Gehalt der Watte, fo dafs die ganze Prüfung bei einiger Uebung nicht mehr als 10 Minuten beanfprucht.

Es war mir nun Gelegenheit geboten, nach obiger Methode folgende Salicylwatten zu prüfen:

No. 1. Rofagefärbte Watte der SCHAFFHAUSENER Fabrik mit 11% garantirtem Gehalt.

No. 2 und 3. Watten von FAUST & SCHUSTER in Göttingen; No. 2 mit angeblich 10% fchmutzig-roth gefärbt.

No. 4 und 5. Watten von MAX ARNOLD in Chemnitz; No. 4 mit garantirten 10% durch Rosolfäure ftark roth gefärbt.

No. 6 bis 9. Watten von HAHN & JEPSON in Hamburg; No. 6 bis 8 find ältere, No. 9 das neuere Fabrikat.

Die Ergebniffe ftelle ich überfichtlich zufammen und bemerke nur, dafs ich bei einigen Proben behufs Vergleichung auch eine acidimetrifche Beftimmung vornahm, indem die Watte mit heifsem Alkohol erfchöpft, diefer zur Trockne verdampft, der Rückftand mit heifsem Waffer aufgenommen und mit Ammon titrirt wurde. Da bei jenem Verdampfen nach früher

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

Gefagtem ein Verluft an Salicylfäure eintreten mufs, fo können die Zahlen nicht ftimmen; wo fie es, wie bei No. 4, dennoch thun, ift die Schwierigkeit einer genauen Endreaction zu berückfichtigen, da in die wäfferige Löfung ziemlich viel des rothen Farbftoffes übergegangen war.

Es zeigten

Die Watten der Firma	Auffauge-kraft	Gehalt an Salicylfäure			Sonftige Erfcheinungen
		garantirt	gefunden		
			Colorim	Acidim.	
		%	%	%	
No. 1. Schaffhaufen	fehr gut	11	3,5—4	2,85	
No. 2. Faust & Schuster	fehr gering	10	4	3,59	fehr ftarkes Stäuben.
No. 3. in Göttingen.	fehr gering	4	1,6	—	Stäuben.
No. 4. Max Arnold	gut	10	1,5	1,57	ftarkes Stäuben.
No. 5. in Chemnitz	gut	4	0,6	—	
No. 6. Hahn &	fehr gut	10	9,6	—	alkalifche Reaction,
No. 7. Jepson	fehr gut	10	7,5—8	—	die Salicylfäure ift
No. 8. in	fehr gut	4	3	—	als Salz zugegen.
No. 9. Hamburg.	gut	4	4,2	—	faure Reaction; enthält nach directer Prüfung freie Salicylfäure.

Man wird aus diefen Zahlen mit Ueberrafchung die Thatfache erkennen, dafs die Mehrzahl der Fabrikate, auch der bislang gefchätzteften, einen aufserordentlich geringen Gehalt an Salicylfäure gegenüber dem garantirten befitzt. Der Nutzen diefes Beweifes liegt zunächft auf dem Gebiete der chirurgifchen Verwendung.

An diefer Stelle erregt dagegen die andere Frage ein ficher nicht unberechtigtes Intereffe, wie diefe grofse Differenz der garantirten und wirklichen Mengen an Salicylfäure zu erklären fei. Dafs eine betrügerifche Abficht feitens der Fabrikanten nicht vorliegt, fteht aufser Zweifel; es mufs alfo eine oder eine Reihe von Urfachen fein, die fich ihrer Controlle entzogen hat und noch entzieht.

Die betreffende Watte wird nach ihrer Tränkung noch einer mechanifchen Aufbereitung zur Herftellung gleichmäfsige

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

lockeren Gefüges unterworfen. Selbftverftändlich wird nun hierbei ein mehr oder minder erheblicher Theil der nur lofe an der Fafer haftenden Salicylfäure abgeriffen und verftäubt. Ein Theil jener Differenz wird gewifs auf Rechnung diefer Nachbehandlung zu fetzen fein und es kann alfo, will man jene möglichft verringern, nur empfohlen werden, diefe ganz zu vermeiden oder fo weit thunlich einzufchränken.

Ich halte es aber nicht nur für möglich, fondern fogar für wahrfcheinlich, dafs ein zweiter erheblicher Theil der genannten Differenz durch eine andere Urfache veranlafst wird, nämlich durch die fchon mehrfach von mir erwähnte Verflüchtigung der Salicylfäure mit Waffer- und Alkohol-Dämpfen. Soll eine 10% Salicyl-Watte bereitet werden, fo müffen auf 10 Kilo Watte 1 Kilo Salicylfäure, und da diefes mindeftens 40 Kilo heifsen Waffers oder 2,5 Kilo 90% Alkohols erfordert[1],) die entfprechenden Mengen diefer Löfungsmittel in Anwendung kommen. Diefe Flüffigkeitsmaffen find, wenn man eine wirkliche Einführung der gefammten Säure in die Watte ficherftellen will, mit der letzteren vollftändig einzudampfen refp. zu trocknen. Dafs dabei jene bemerkenswerthe Eigenfchaft der Salicylfäure fich geltend machen und ein bedeutender Theil derfelben verloren gehen wird, ift klar. Nun geben uns aber diefelben Unterfuchungen, welche die Verflüchtigungsfähigkeit unferer Säure bei niederen Temperaturen erwiefen, auch die Mittel an die Hand, jene Verlufte zu verringern oder ganz zu verhüten. Denn fie lehren uns, dafs die Verflüchtigung mit den Dämpfen von abfolutem Alkohol weit geringer ift als mit denen vom Waffer, und dafs fie bei denen von Aether ganz unterbleibt. Es würde fomit für den Fabrikanten, welcher feine Salicylwatte wirklich auf den »garantirten« Gehalt

---

[1]) Vgl. die neueren Mittheilungen über die Löslichkeit der Salicylfäure von B. Kohlmann Kolbe Journ. pr. Ch. Bd. 14 (1876) S. 286 und Ed. Bourgoin Bull. soc. chim. Paris. T. 29 S. 242 in Fresenius Zeitfchrift, 17. Jahrg. 1878 S. 502.

© Biodiversity Heritage Library, http://www.biodiversitylibrary.org/; www.zobodat.at

an Säure bringen will, aufser den bereits namhaft gemachten Vorfichtsmafsregeln fich noch darum handeln, den Abdampf- und Trockenprocefs überhaupt thunlichft fchnell verlaufen zu laffen und als Löfungsmittel für die Salicylfäure einen ftarken Alkohol oder Aether zu verwenden, zu deren Wiedergewinnung es ja nur fehr einfacher Vorkehrungen bei gleichzeitiger nicht unerheblicher Wärmeerfparnifs bedarf. Vielleicht finden diefe Andeutungen bei den Practikern Anklang.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Verhandlungen des Naturwissenschaftlichen Vereins in Hamburg

Jahr/Year: 1879

Band/Volume: NF_3

Autor(en)/Author(s): Wibel Ferdinand

Artikel/Article: Beiträge zur Kenntniss der Salicylsäure und ihrer Anwendung 131-147