

Beiträge zur Kenntnifs der Salicylfäure und ihrer Anwendung

von

Dr. F. WIBEL.

Die im Folgenden gegebenen Mittheilungen find aus den verschiedenartigften Arbeiten allgemeineren und specielleren Gesichtspunktes 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.

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

Bei Gelegenheit einer Reihe von Unterfuchungen, in denen es auf quantitative Bestimmung von freier und gebundener Salicylfäure ankam, wurde ich auf die Vermuthung geführt, dafs die Salicylfäure aus Lößungen mit den verdampfenden Medien fich verflüchtige. Stände ein folches Verhalten schon an und für fich nicht vereinzelt da (Chlornatrium, Ammonfalze, Borfäure u. f. w.), fo war es hier um fo nabeliegender, 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

Resultate sind nun von allgemeinerem Interesse, nicht nur weil sie mancherlei Fingerzeige für die analytische Bestimmung der Salicylsäure und für deren praktische Verwendung geben, sondern auch weil jene Eigenschaft der so viel untersuchten und besprochenen Säure in der chemischen Literatur bisher so gut wie gar nicht Erwähnung gefunden hat. Nur in einer einzigen Arbeit, nämlich der von FRANZ FARSKÝ über die Verbindungen der Salicylsäure mit den Eiweiß-Körpern¹⁾, begegnet man der Feststellung der Thatsache in einigen andeutenden Worten.

Meine Versuche erstrecken sich nun auf das Verhalten der Salicylsäure in folgenden Lösungen: 1) Wasser, 2) Wasser und Salzsäure, 3) Wasser und Chlorammonium, 4) Alkohol und 5) Aether.

Will man sich von dem Vorgange selbst überzeugen, so genügt es z. B. eine der erstgenannten vier Lösungen in einer Porzellansehale auf dem Wasserbade weit unter dem Kochpunkte (etwa 70—80°) zu erhitzen, einen großen Trichter derartig über die Schale zu stülpen, daß er mit deren Rändern gar nicht in Berührung kommt, also von einer Efflorescenz nicht die Rede sein kann. Nach kurzer Zeit wird man an den Trichterwänden entweder unmittelbar ausgezeichnete feine Krystallnadeln beobachten oder aber aus den herablaufenden Wassertropfen bei weiterer Verdunstung Krystallaggregate sich abscheiden sehen. Auch bemerkt man leicht, daß sich die verschiedenen Lösungen dem Grade nach abweichend verhalten: die rein wässrige zeigt die Erscheinung am auffallendsten. Dagegen wird bei dem Verdunsten der Aether-Lösung (bei natürlich ganz geringem Wärmegrad von etwa 20—30° C.) keinerlei Krystallabatz an der Trichterwand beobachtet.

Diese merkwürdigen Unterschiede auch quantitativ klarzustellen, mußte die nächste Aufgabe sein. Es wurde dafür eine durch sehr vorsichtige 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.

Anwendung gebracht, deren Trocknung unter dem Exsiccator über Schwefelsäure erfolgte. Denn es stellte sich alsbald heraus, daß die Neigung der Salicylsäure zum Verflüchtigen mit Wasserdämpfen groß genug ist, um die Erzielung eines constanten Gewichts bei einer feuchten Probe sehr zu erschweren. Nun können aber selbstverständlich quantitative Verdunstungsbestimmungen dieser Art nur dann Anspruch auf Werth erheben, wenn die bei der Verdunstung herrschenden Verhältnisse die absolut gleichen gewesen sind. Sobald irgend einer der hier in Betracht kommenden wesentlichen Factoren sich ändert, wird man keine vergleichbaren Zahlen bekommen. Deshalb wurden stets annähernd gleiche Mengen Salicylsäure verwandt, die zur Verdunstung gebrachten Lösungsmengen waren stets dieselben (20 cc.), die Porzellanschalen hatten bei gleicher Form gleichen Durchmesser (7 centim.) d. h. die Verdunstungsoberfläche war und blieb annähernd dieselbe, die Temperatur war (von den Versuchen mit Aether abgesehen) dieselbe (70—80° C.), die Ausführung der Versuche blieb sich gleich, so daß also auch der Luftwechsel an den Oberflächen als gleich anzusehen ist und endlich fand die Trocknung der erzielten Rückstände in derselben Art und Zeitdauer statt.

Eine zweite Versuchsreihe — ganz ebenso ausgeführt — suchte zu ermitteln, ob und in welchem Umfange die Verflüchtigung der Säure bei Gegenwart eines ungelöst gebliebenen Ueberschusses derselben eine Steigerung erfahre oder nicht. Dementsprechend wurden im Ueberschusse abgewogene Mengen demselben Verfahren unterworfen.

Die Versuchsergebnisse sind:

1. Salicylsäure in Wasser gelöst.

- a. Angewandt 0,2000 gm. in 20 cc. Wasser, (klare Lösung).
Erhalten wurden 0,1081 gm., also Verlust 0,0919 gm.
= 45,9%.
- b. Angewandt 1,000 gm. mit 20 cc. Wasser (überfättigte Lösung). Erhalten wurden 0,8930 gm., also Verlust 0,1070 gm.
= 10,7%.

2. Salicylfäure in Salzfäure-haltigem Waffer gelöst.

- a. Angewandte 0,09625 grm. mit 10 cc. Waffer und 10 cc. concentr. Salzfäure (1,19) gaben 0,05775 grm. Rückstand, also Verlust 0,0385 grm. = 40,0 %.
- b. Angewandte 0,1081 grm. in 20 cc. concentr. Salzfäure gaben 0,0840 grm. mithin Verlust 0,0241 grm. = 22,3 %.
- c. Angewandte 0,8930 grm. in 20 cc. concentr. Salzfäure (überfättigte Lösung) lieferten 0,8524 grm., demnach Verlust 0,0406 = 4,5 %.

3. Salicylfäure in Absolut. Alkohol (99 1/2 %) gelöst.

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

4. Salicylfäure 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, dafs weder in der verdünnteren noch in der concentrirteren aetherischen Lösung eine Verflüchtigung der Salicylfäure stattgefunden hat.

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

Waffer	45,9 %
Waffer und Salzfäure (1,19), zur Hälfte verdünnt	40,0 %
in der concentr. Salzfäure	22,3 %
Absolut. Alkohol (99 1/2 %).	16,0 %
Aether	0,0 %

Man erficht daraus zugleich, dafs die Gegenwart stärkerer Mineral Säuren den Verlust erniedrigt, also der letztere nicht durch eine gleichzeitig eintretende etwaige Zerfetzung der Salicylfäure veranlafst sein kann.

Ferner erhellt aus den Daten 1b und 2c, dafs das Vorhandensein überschüssiger Mengen von Salicylfäure allerdings den absoluten Verlust beim Verdunften erhöht.

Schliesslich könnte noch die Frage aufgeworfen werden, ob das ausnahmsweise Verhalten des Aethers vielleicht auf die so viel geringere, in Anwendung zu bringende Temperatur zurückzuführen wäre, ob also die Tension der Salicylfäure dieser Differenz entsprechend so weit vermindert worden sei, dass ihre bemerkbare Verflüchtigung aufhöre. Um auch hierüber Klarheit zu erhalten, wurden 0,1 grm. Salicylfäure in 15 cc. Wasser in einer Liebig'schen Trockenröhre und in einem auf 30—35° C. gehaltenen Wasserbade unter einem Strome getrockneter Luft verdunstet. Zum constanten Gewicht gebracht, enthielt die Röhre nur noch 0,0789 grm Salicylfäure; es war also ein Verlust von 24,1 % festgestellt. Und wenn gleich diese Zahlen mit den obigen wegen der äusseren Verhältnisse (15 statt 20 cc. Lösung, andere Form und Grösse der Verdunstungsfläche, schnellere Fortführung der gesättigten Luft u. s. w.) nicht direkt vergleichbar sind, so beweisen sie doch unwiderleglich, dass die Salicylfäure auch bei dieser viel niedrigeren Temperatur (von 30—35°) ihre Neigung zur Verflüchtigung mit Dämpfen noch in erheblichem Grade bewahrt hat. Ebenso folgt daraus, dass die Nichtverflüchtigung derselben mit Aether nur auf der specifischen Wirkung dieses letzteren und nicht auf der niederen Versuchstemperatur beruht.

Eine weitere Discussion dieser nicht uninteressanten Beobachtungen muss ich mir für eine andere Gelegenheit vorbehalten; hier sei nur noch gestattet, den Inhalt der vorstehenden Mittheilung kurz zusammenzufassen:

1. Die Salicylfäure hat gleich der Benzoëfäure und vielen andern Körpern die Neigung, sich mit Dämpfen von niedrigen Temperaturen zu verflüchtigen.
2. Selbst bei 30—35° C. ist diese Verflüchtigung noch sehr erheblich.
3. Unter sonst gleichen Verhältnissen verflüchtigt sich dieselbe aus wässrigen Lösungen am stärksten, aus starksauren weniger, aus absolutem Alkohol am wenigsten, aber noch immer in sehr bemerkenswerther Menge.

4. Aether hindert diese Verflüchtigung vollkommen, so daß aus feinen Lösungen die Salicylsäure ohne Verlust wiedergewonnen wird.
5. Diese bisher wenig besprochenen Eigenschaften der Salicylsäure sind natürlich auch von besonderer Bedeutung für die analytische Chemie hinsichtlich ihrer quantitativen Bestimmung und für die chemische Technik bei der verschiedenen jetzt eingeführten Verarbeitung der Säure.

2. Die quantitative Bestimmung der Salicylsäure auf colorimetrischem Wege mittels Eisenchlorid.

An qualitativen Reagentien sehr empfindlicher Art auf Salicylsäure fehlt es uns nicht¹⁾ und gerade die Eisenchlorid-Reaction ist schon lange als vorzügliches Erkennungsmittel bekannt. ALMÉN hat bei Verdünnungen von $\frac{1}{100000}$ noch eine intensive Violettfärbung erhalten. Auch ist diese selbe Reaction wegen ihrer mannichfachen Vorzüge schon für die Acidimetrie und Alkalimetrie verwerthet worden.²⁾

Die Bestrebungen zur Gewinnung einer ebenso bequemen wie sicheren quantitativen Methode haben hiemit nicht gleichen Schritt gehalten. So lange die Salicylsäure als alleinige Säure im freien Zustande vorliegt, ist natürlich die Titration mit Normalbaryt- oder Normalammon-Lösung der sehr einfache Weg. Wenn aber dieselbe als Salz oder in alkalischer Lösung gegeben war, so blieb Nichts übrig, als dasselbe mit irgend einer Säure z. B. Salzsäure zu zersetzen, einzudampfen, den Trockenrückstand mit Aether oder Alkohol zu extrahiren und den aus diesem Extract gewonnenen Rückstand zu wägen.

¹⁾ Vgl. hier z. B. die neuesten Arbeiten von A. ALMÉN im Archiv der Pharm. [3] Bd. 7, S. 44 ff., Fresen. Ztschr., 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.

Zunächst muß nun hier auf Grund meiner a. a. O. gegebenen Feststellungen, daß freie Salicylsäure beim Verdunsten ihrer wässrigen, fauren 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. Deshalb 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 überschüssigen 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.

Hat man also eine an sich saure Salicylfäure-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 Kohlenfauren 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 Dickenficht und annähernd gleichem Beleuchtungsmodus prüft. Ich habe deshalb am bequemsten gefunden, immer mit 10 cc. zu arbeiten und die gewöhnlichen Proberöhrchen von ausgefucht gleichem Caliber zu verwenden. Es zeigt sich dann alsbald, daß bei einem Gehalte von 0,0001 gm. Salicylfäure in den 10 cc. der mit Eisenchlorid versetzten Lösung so ziemlich der schwächste, bei einem Gehalte von 0,001 gm. 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 gm. 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

gm. in 10 cc.
zur eigentlichen Analyse. Die Bereitung derselben ist sehr einfach; man löst z. B. 0,1 gm. reinsten Salicylfäure 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 Verflärkung des Farbentones zu bemerken ist, füllt bis zur Marke Wasser auf und verschließt dann gut mit einem Korkpfropfen.

Mit Hülfe dieser einmal bereiteten Standard-Lösungen wird nun die Ausführung einer beliebigen Salicylfäure-Bestimmung sehr leicht sein. Eine abgewogene Menge Originalsubstanz wird in Wasser gelöst, unter allen Umständen mit etwas Chlorammonium versetzt und, falls sie durch eine andere als die Salicylfäure sauer oder aber alkalisch war, in der obengesehilderten Weise vorbereitet, dann auf ein bestimmtes 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 Eisenchlorid zugefügt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Umgeschüttelt ist sie direkt mit den Standards zu vergleichen und zwar am besten bei sehräg auffallendem Lichte gegen eine Unterlage von weißem Papier oder eine Porzellanplatte gehalten, wobei man leicht den betreffenden Farbenton findet, ja auch noch mit Sicherheit die zwischen den Standard-Nummern liegenden Farbtöne resp. Gehalte schätzen kann. Reichte jenes 1 cc. nicht hin, um eine überhaupt merkbare Färbung zu geben, so nimmt man 1, 2, 3 u. f. w. cc. oder man bringt die ursprüngliche Lösung statt auf 100 nur auf 50 cc. u. f. w.

Die Einfachheit des Verfahrens springt in die Augen; man bedarf außer den Lösungen von Chlorammon, Eisenchlorid etc. und den Standards nur einiger guter Misch-Cylinder, Buretten und Pipetten, sowie einiger mit den Standard-Röhrchen gleichen Proberöhrchen mit markirtem Volum von 10 cc. Ihr entspricht die Kürze des zu einer Bestimmung erforderlichen Zeitaufwandes; in wenigen Minuten ist dieselbe von Anfang bis zu Ende durchgeführt. Als ein Beispiel diene folgende Untersuchung einer reinen Salicylfäure-Verbandwatte. Abgewogen wurden 0,3 gm. und dieselben mit Wasser unter Zusatz von etwas Chlorammonium (etwa 2 — 3 cc.) heiß extrahirt. Die abgeseihten heißen Extracte aufgefüllt bis 100 cc.; hiervon entsprachen 2 cc. nach obiger Behandlung dem Standard No. 2 — 3, enthielten also 0,00025 gm., woraus sich für 100 cc. = 0,3 gm. der Watte 0,00125 gm. oder 4,2^o/₁₀₀ ergibt.

Um mich jedoch auch über die Genauigkeit der Methode zu vergewissern, wurden nachstehende Controllversuche angestellt.

Aus einer mit sehr reiner Salicylfäure bereiteten Lösung (1 grm. in 1000 cc.) sind sechs verschiedene Concentrationen von bekanntem Gehalte entnommen und dann sowohl acidimetrisch mittels Ammon-Lösung als colorimetrisch geprüft. Die Ergebnisse sind:

No.	Angewandt		Gefundene Salicylfäure		
	cc.	enthaltend Salicylfäure	acidi- metrisch	colorimetrisch	
				cc. der Lösung = Standard	entfpr. in 10 cc. der Lösung
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

Dieselben Einzellösungen mit Natronlauge im Ueberflusse versetzt und dann nach obigen Vorschriften mit Chlorammonium u. f. w. behandelt führten colorimetrisch zu ganz gleichen Werthen. Es gilt demnach die hier erwiesene Genauigkeit auch für den complicirteren Fall alkalischer Flüssigkeiten.

Darf ich auf Grund dieser Beobachtungen und zahlreicher anderer Erfahrungen mit derselben die Brauchbarkeit der Methode nach allen Richtungen wohl für festgestellt erachten, so will ich andererseits nicht verschweigen, dass sie natürlich wie jede analytische Bestimmungsweise auch ihren „wunden Punkt“ hat. Derselbe kann weniger darin gefunden werden, dass eine Verunreinigung der Salicylfäure mit andern die gleiche oder (eine ähnliche Eisenchlorid-Reaction liefernden • Verbindungen Phenol, Salicylige Säure u. f. w.) die Genauigkeit selbstverständlich stark beeinträchtigen wird; denn dieser Uebelstand macht sich bei allen sonstigen Bestimmungsarten in gleicher Weise geltend. Sondern er liegt in der allmählichen Veränderung der Standard-Lösungen selbst unter gewissen überraschenden Verhältnissen, wodurch natürlich die einzig zeitraubende Operation ihrer Neubereitung wiederholt werden muss. Während nämlich die

Mehrzahl meiner Standards sich jetzt ungefähr 6 Monate lang untadelhaft erhalten hat, wozu ein guter Verschluss der Röhren und ein Aufbewahren an dunkeltem Orte das Ihrige beigetragen haben mögen, sind andere von derselben Bereitung herflammende und gemeinsam mit ersteren aufbewahrte völlig entfärbt 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 vorrätig 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-

artige Verbandmittel, so hat auch die Salicyl-Watte dabei folgenden Ansprüchen möglichst zu genügen: erstens muß sie eine große Aufsaugkraft 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 Aufsaugkraft 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. f. 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 Zerfetzung 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 niedriger Temperatur; sie wird in dem zuletzt geschilderten Falle weit erheblicher sein, weil hier wässrige oder schwach saure Extracte zur Verdunstung gelangen, bei denen jene Verflüchtigung

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 unterfucht hat, und warum es trotz vielfach erhobener Zweifel möglich war, geraume Zeit hindurch Watten mit »garantirten« Gehalten von 10 und 4% in den Handel zu 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 unterfucht, 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 Probe menge 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

mit der Pipette, bringt diese 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 stark verdünnter neutraler Eifenchlorid-Löfung hinzu, füllt bis zur Marke Waffer auf und vergleicht nun mit den Standards.

Bei der grofsen Empfindlichkeit der Reaction genügt felbst bei den ärmften Watten die Anwendung von höchstens $\frac{1}{2}$ Gramm, und eine zweckmäfsige Extraction mit heifsem Waffer wird diese vollständig erfchöpft haben, ehe 100 CC. verbraucht wurden. Man bringt dann fchon aus Zweckmäfsigkeitsgründen für die Berechnung das Volum auf diese 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 $\%$ -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. Roſagefärbte Watte der SCHAFFHAUSENER Fabrik mit 11 $\%$ garantirtem Gehalt.

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

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

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

Die Ergebnisse ſtelle ich überſichtlich zufammen und bemerke nur, dafs ich bei einigen Proben behufs Vergleichung auch eine acidimetriſche 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

Gefügtem ein Verlust an Salicylfäure eintreten muß, so können die Zahlen nicht stimmen; wo sie es, wie bei No. 4, dennoch thun, ist die Schwierigkeit einer genauen Endreaction zu berücksichtigen, da in die wässerige Lösung ziemlich viel des rothen Farbstoffes übergegangen war.

Es zeigten

Die Watten der Firma	Auffaugekraft	Gehalt an Salicylfäure			Sonstige Erscheinungen
		garantirt	gefunden		
			Colorim.	Acidim.	
No. 1. Schaffhausen	sehr gut	11	3,5—4	2,85	
No. 2. } Faust & Schuster	sehr gering	10	4	3,59	sehr starkes Stäuben.
No. 3. } in Göttingen.	sehr gering	4	1,6	—	
No. 4. } Max Arnold	gut	10	1,5	1,57	starkes Stäuben.
No. 5. } in Chemnitz	gut	4	0,6	—	
No. 6. } Hahn &	sehr gut	10	9,6	—	alkalische Reaction, die Salicylfäure ist als Salz zugegen.
No. 7. } Jepson	sehr gut	10	7,5—8	—	
No. 8. } in	sehr gut	4	3	—	
No. 9. } Hamburg.	gut	4	4,2	—	saure Reaction; enthält nach directer Prüfung freie Salicylfäure.

Man wird aus diesen Zahlen mit Ueberraschung die Thatfache erkennen, daß die Mehrzahl der Fabrikate, auch der bislang geschätztesten, einen außerordentlich geringen Gehalt an Salicylfäure gegenüber dem garantirten besitzt. Der Nutzen dieses Beweises liegt zunächst auf dem Gebiete der chirurgischen Verwendung.

An dieser Stelle erregt dagegen die andere Frage ein sicher nicht unberechtigtes Interesse, wie diese große Differenz der garantirten und wirklichen Mengen an Salicylfäure zu erklären sei. Daß eine betrügerische Absicht seitens der Fabrikanten nicht vorliegt, steht außer Zweifel; es muß also eine oder eine Reihe von Ursachen sein, die sich ihrer Controlle entzogen hat und noch entzieht.

Die betreffende Watte wird nach ihrer Tränkung noch einer mechanischen Aufbereitung zur Herstellung gleichmäßige

lockeren Gefüges unterworfen. Selbstverständlich wird nun hierbei ein mehr oder minder erheblicher Theil der nur lose an der Fafer haftenden Salicylfäure abgeriffen und verstäubt. Ein Theil jener Differenz wird gewifs auf Rechnung diefer Nachbehandlung zu fetzen fein und es kann also, 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 wahrſcheinlich, dafs ein zweiter erheblicher Theil der genannten Differenz durch eine andere Urfache veranlaft wird, nämlich durch die ſchon mehrfach von mir erwähnte Verflüchtigung der Salicylfäure mit Waſſer- und Alkohol-Dämpfen. Soll eine 10⁰/₀ Salicyl-Watte bereitet werden, fo müſſen auf 10 Kilo Watte 1 Kilo Salicylfäure, und da dieſes mindestens 40 Kilo heiſſen Waſſers oder 2,5 Kilo 90⁰/₀ Alkohols erfordert¹⁾ die entſprechenden Mengen dieſer Löſungsmittel in Anwendung kommen. Dieſe Flüſſigkeitsmaſſen ſind, wenn man eine wirkliche Einführung der gefamnten Säure in die Watte ſicherſtellen will, mit der letzteren vollſtändig einzudampfen reſp. zu trocknen. Dafs dabei jene bemerkenswerthe Eigenſchaft der Salicylfäure ſich geltend machen und ein bedeutender Theil derſelben verloren gehen wird, iſt klar. Nun geben uns aber dieſelben Unterſuchungen, welche die Verflüchtigungsfähigkeit unſerer Säure bei niederen Temperaturen erwieſen, auch die Mittel an die Hand, jene Verluſte zu verringern oder ganz zu verhüten. Denn ſie lehren uns, dafs die Verflüchtigung mit den Dämpfen von abſolutem Alkohol weit geringer iſt als mit denen vom Waſſer, und dafs ſie bei denen von Aether ganz unterbleibt. Es würde ſomit 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 Zeiſchrift, 17. Jahrg. 1878 S. 502.

an Säure bringen will, aufser den bereits namhaft gemachten Vorichtsmafsregeln sich noch darum handeln, den Abdampf- und Trockenprocefs überhaupt thunlichst schnell verlaufen zu lassen und als Lösungsmittel für die Salicylfäure einen starken Alkohol oder Aether zu verwenden, zu deren Wiedergewinnung es ja nur sehr einfacher Vorkehrungen bei gleichzeitiger nicht unerheblicher Wärmersparnifs bedarf. Vielleicht finden diese 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](#)