

Ich kann diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den Herren J. B. Burkhardt und W. Suida für die eifrige und erfolgreiche Unterstützung zu danken, welche sie mir bei der Ausführung der für die Erreichung dieses so lange angestrebten Zieles nothwendigen Arbeiten gewährt haben.

319. Th. Diehl u. V. Merz: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 7. Juni.)

Benzoloxychinone, ohne weitere Substituenten im Benzolmolekül als den Sauerstoff, sind noch unbekannt.

Erhitzt man übrigens das Amidodiiimidoresorcin mit verdünnter Salzsäure auf etwa 170° , so entsteht neben Salmiak ganz glatt eine krystallinische und stark tingirende Substanz, welche aus Weingeist umkrystallisirt wurde und nun die Zusammensetzung des Trioxychinons, $C_6 H_4 O_3$, aufwies.

Aehnlich wie diese Trioxyverbindung lassen sich auch andere Oxychinone erlangen.

Versuche, das Diacetylresorcin in Tetranitroresorcin überzuführen, welche Hr. L. Meyer übernommen hat, lieferten nicht dieses, sondern neben noch intacter Styphninsäure (bez. deren Diacetat) in Wasser lösliche, farblose Krystalle einer aciden Substanz, welche den Fettkörpern anzugehören scheint. Vielleicht lässt sich das Tetranitroresorcin oder ein anderes Pernitrophenol aus den zustehenden gesättigt alkylirten Phenolen gewinnen, um so incl. das Material zum Peroxybenzol in den Händen zu haben.

Ein Näheres über die hier angedeuteten Untersuchungen wird späterer Mittheilung vorbehalten.

Zürich, Universitäts-Laboratorium, im Juni.

320. G. Lunge: Ueber die salpetrigen Gase aus Salpetersäure und Stärke und diejenigen in den Schwefelsäurekammern.

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im Gegensatz zu der gewöhnlichen Annahme behauptet Hr. Otto N. Witt (diese Berichte XI, Seite 756), dass die salpetrigen Dämpfe, welche durch die Oxydation von arseniger Säure oder von Stärke und anderen organischen Substanzen mittelst Salpetersäure entstehen, nur wenig Salpetersäureanhydrid $N_2 O_3$ enthalten und vielmehr der Hauptsache nach aus Stickstofftetraoxyd $N_2 O_4$ bestehen. Da mit dieser Annahme die Resultate vieler vor mir seit einiger Zeit gemachter Versuche und Bestimmungen nicht zu vereinbaren waren,

so habe ich die Sache noch einmal untersucht und gefunden, dass die von mir aus Stärke und Salpetersäure erhaltenen Dämpfe jedenfalls die Zusammensetzung $N_2 O_3$, nicht $N_2 O_4$ oder NO_2 hatten. Es ist damit natürlich nicht ausgeschlossen, dass unter anderen Versuchsbedingungen andere Resultate erhalten werden würden, und füge ich daher hinzu, dass ich die salpetrigen Dämpfe durch Eintropfenlassen einer Salpetersäure von 1.33 Vol.-Gew. (bei $20^{\circ} C.$) zu dicker Stärkemilch unter Erwärmen auf dem Wasserbade darstellte; diese Methode dürfte wohl von der gewöhnlich für diesen Zweck angewendeten sehr wenig abweichen. Wenn man diese Dämpfe in reine Schwefelsäure von 1.75 Vol.-Gew. leitet, so werden sie ohne Gasentwicklung verschluckt; die resultierende „nitrose“ Säure enthält den Stickstoff nur in Form von Nitrosulfonsäure $SO_2(OH)(NO_2)$, welche durch directe Vereinigung von $2SO_2(OH)_2$ mit $N_2 O_3$ unter Austritt von $H_2 O$ entsteht. Dies wird bewiesen durch folgende analytische Daten (die angewendeten analytischen Methoden sind von dem Verfasser in diesen Berichten X, S. 1077 und XI, S. 436 beschrieben worden). 20 Cc. Halbnormal-Chamaeleonlösung verbrauchten 11.7 resp. 11.85 Cc. der nitrosen Schwefelsäure; folglich enthielt diese in 1 Cc. $\frac{380}{23.55} = 16.13$ Mgr. $N_2 O_3$. Mit 75 Cc. Eisenvitriollösung (= 45.9 Cc. Chamaeleonlösung) versetzt, im Kolben mit Kautschukventil bis zur völligen Austreibung des Stickoxyds gekocht, erkaltet, mit Chamaeleonlösung zurücktitriert, verbrauchte man noch 15.8 Cc. Chamaeleon. Der verbrauchte Eisenvitriol entspricht mit 30.1 Cc. Chamaeleon, statt 30.0, wie die aus dem $N_2 O_3$ entstandene $N_2 O_5$ es verlangt hätte, und bleibt somit nur 0.1 für etwa schon von vornherein vorhandene und auf $N_2 O_4$ zurückzuführende Salpetersäure übrig.

Dieses Resultat wird vollkommen bestätigt durch die auf völlig unabhängigem Wege mittelst des „Nitrometers“ gewonnenen Resultate, wobei sämtliche Stickstoffsäuren als Stickoxyd NO auftreten müssen; diese in wenigen Minuten auszuführende Bestimmung (vgl. diese Berichte XI, S. 436) ist wegen ihrer grossen Bequemlichkeit und Genauigkeit sehr zu empfehlen: natürlich muss man dann aber die zu gebrauchende 1 Cc. Pipette sehr genau calibriren. Es wurden erhalten aus 1 Cc. der Nitrose 10.8 Cc. Gas bei 20.2° und 714.5 Mm. Luftdruck, also corrigirt 9.45 Cc. NO ; in einem zweiten Versuche 10.9 Cc. bei 23° und 713.7 Mm. Druck = 9.44 Cc. corrigirt. Auf $N_2 O_3$ berechnet ergiebt dies 16.06, was mit dem Resultat der Chamaeleontitration genau stimmt, und beweist, dass keine höheren Oxydationsstufen des Stickstoffs vorhanden waren.

Es könnte nun meiner Untersuchungsmethode noch immer vorgeworfen werden, dass möglicherweise die salpetrigen Gase bei der

Absorption in concentrirter Schwefelsäure sich so verändern, dass auch aus N_2O_4 resp. aus N_2O_5 nur Nitrosulfonsäure entstände. In diesem Falle müsste sich aber nothwendigerweise während der Absorption Sauerstoffgas entwickeln, was, so viel ich weiss, nie und sicher nicht von mir beobachtet worden ist. Diese Frage liess sich jedoch nur dadurch völlig klar stellen, dass man ein, mit Sicherheit als N_2O_4 -haltig anzusehendes, Gas der Absorption durch Schwefelsäure unterwarf. Es wurde hierzu das durch Erhitzen von Bleinitrat entwickelte und gewöhnlich als Untersalpetersäureanhydrid N_2O_4 angesprochene Gas benutzt. Die Chamaeleonbestimmung ergab hier für 20 Cc. Chamaeleon 15.9 — 15.9, für 10 Cm. 7.95 Cc. nitrose Säure also völlig übereinstimmend für 1 Cc. der Säure $\frac{190}{15.9} = 11.95$ Mgr. N_2O_3 .

Die Flüssigkeit (aus 10 Cc. Chamaeleon und 7.95 Cc. Säure) mit 75 Cc. Eisenvitriollösung (= 45.9 Cc. Chamaeleon) im Ventilkolben gekocht und zurücktitrirt, verbrauchte 17.0 Chamaeleon; es war also Eisenvitriol äquivalent mit 45.9 — 17.0 = 28.9 Cc. Chamaeleon reducirt worden, und da die anfänglich angewendeten 10 Cc. Chamaeleon jetzt 15 Cc. entsprechen so bleiben noch 13.9 Cc. Chamaeleon für von vornherein vorhandene Salpetersäure. Es waren also in der nitrosen Säure auf 100 Mol. N_2O_3 93 Mol. N_2O_5 , oder ursprünglich in dem Gase auf 100 Mol. N_2O_4 3.8 Mol. N_2O_3 vorhanden.

Das Nitrometer ergab aus 1 Cc. Säure 15.9 Cc. Gas bei 21.5^0 und 713.7 Mm = 13.85 Cc. corrigirt; ferner 16.0 Cc. bei 20.5^0 und 713.7 Mm. = 13.85 Cc. corrigirt; dies würde 23.65 Mgr. N_2O_3 entsprechen; da aber nach dem Resultat der Chamaeleontitrirung nur 11.95 Cc. N_2O_3 vorhanden waren, so ergibt sich hieraus das Molekularverhältniss in der Nitrose = 100 N_2O_3 : 97 N_2O_5 oder in dem ursprünglichen Gase 100 Mol. N_2O_4 : 1.6 Mol. N_2O_3 . Dieses Resultat ist zwar nicht absolut übereinstimmend mit dem vorigen, was vermuthlich davon herrührt, dass bei der Behandlung mit Eisenvitriol nicht lange genug gekocht worden war; immerhin ergibt sich aber daraus mit völliger Bestimmtheit, dass das durch Erhitzen von Bleinitrat gewonnene Gas wirklich fast genau die Zusammensetzung N_2O_4 hat und dass man dessen Analyse durch Absorption in concentrirter Schwefelsäure vornehmen kann. Damit ist auch die Gültigkeit derselben analytischen Methode für den ersten Fall, und folglich die Thatsache erwiesen, dass das aus Salpetersäure und Stärke in der oben beschriebenen Weise entwickelte Gas so gut wie reines Salpetrigsäureanhydrid ist.

Vorstehende Untersuchung scheint mir auch einen Rückschluss auf die noch immer streitige Frage zu gestatten, welche Oxydationsstufe des Stickstoffes, ob N_2O_3 oder N_2O_4 , eigentlich in einer normal arbeitenden Bleikammer vorhanden ist.

Die Untersuchung einer grösseren Anzahl von Fabrik-Nitrosen (aus Uetikon, Mannheim, Dieuze u. s. w.) hat mir stets das Resultat ergeben, dass in denselben nur Spuren von höheren Oxydationsstufen des Stickstoffes als N_2O_3 vorhanden sind. Nur bei schlechtem Betriebe, namentlich bei zu grossem Sauerstoffüberschuss und zu viel Dampf in der letzten Kammer, findet man solche höhere Oxydationsstufen in grösseren Mengen, wenn nämlich die analytischen Methoden wirklich zuverlässige sind (vgl. diese Berichte X, S. 1078). Es scheint demnach, als ob bei normalem Kammergange in der Kammer-Atmosphäre fast nur N_2O_3 , aber kein N_2O_4 enthalten sei, denn die Gegenwart des Letzteren würde sich bei seinem Durchgange durch den Gay-Lussac-Thurm verathen. Diese Ansicht stimmt auch vollständig zu der zuerst von Cl. Winkler ausgesprochenen und von mir (Dingler's Journal CCXXVIII, 80) bestätigten Thatsache, dass aus einem Gemenge von Stickoxydgas und atmosphärischer Luft, selbst bei grossem Ueberschusse der letzteren, in Gegenwart von Schwefelsäure nur salpetrige Säure entsteht; Schwefelsäure ist ja aber in der Kammer überall, nicht nur am Boden, sondern auch in Tröpfchenform als Nebel in der Kammeratmosphäre enthalten. Nur wenn unrichtig gearbeitet, also z. B. in der letzten Kammer so gut wie gar keine Schwefelsäure gebildet wird (wie es leicht vorkommt), fehlt jene Bedingung, und kann dann auch N_2O_4 in grösserer Menge entstehen. Namentlich tritt dieses auch ein, wenn in der letzten Kammer zu viel Feuchtigkeit vorhanden ist; man findet dann in deren Säure oft beträchtliche Mengen von Salpetersäure, was bei normaler Concentration und Luftzufuhr nicht vorkommt.

Es wird allerdings angeführt, dass das durch Kälte condensirte Salpetrigsäureanhydrid über 0^0 in eine Mischung gleicher Volumina von NO und NO_2 zerfalle. Diese Frage hätte an und für sich nur theoretisches Interesse; denn es kann nicht geläugnet werden, dass in Bezug auf chemische Reactionen das Gas sich ebenso wie das Anhydrid der salpetrigen Säure verhält. In Lösungen von Alkalien geleitet, bildet es z. B. Nitrite. Aber es scheint mir, dass jenes Zerfallen nur sehr unvollständig sein könne und dass wenigstens das durch direkte Vereinigung von Stickoxyd und Sauerstoff oder das aus Salpetersäure und Stärke dargestellte Gas in der That eine einheitliche Verbindung N_2O_3 , nicht ein Gemenge von NO und NO_2 sei. Stickoxyd ist nämlich bekanntlich fast gar nicht löslich in concentrirter Schwefelsäure und Untersalpetersäureanhydrid giebt damit, wie längst bekannt und oben nochmals erwiesen, eine Lösung, welche sich wie ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure verhält; wenn also die gemischten Gase in Schwefelsäure geleitet werden, so müsste Stickoxyd entweichen und das eben erwähnte Gemenge in der Schwefelsäure gelöst bleiben. Dieses ist nun ganz sicher nicht der Fall, wenn

man die salpetrigen Dämpfe obiger Entstehungsweisen vor sich hat; man könnte aber noch immer behaupten, dass in diesem Falle, ebenso wie bei der Einwirkung auf Alkalien, NO und NO₂ erst zu N₂O₃ zusammentreten, wenn sie in Berührung mit der Schwefelsäure kommen. Selbst diese Annahme ist jedoch ausgeschlossen, wenn wir uns die Atmosphäre einer normal arbeitenden Bleikammer vergegenwärtigen. Wenn hier nicht N₂O₃, sondern nur NO und NO₂ vorhanden wäre, so müsste der stets im Ueberschuss vorhandene Sauerstoff ja das NO ebenfalls zu NO₂ oxydiren, und wir würden eben, wenn die Austrittsgase in dem Gay-Lussac-Thurme durch Schwefelsäure geleitet werden, nicht eine Lösung erhalten, welche wesentlich Nitrosulfonsäure enthält, sondern eine solche, welche gleiche Aequivalente von dieser und von Salpetersäure enthält. Das Letztere ist nun eben nicht der Fall, und es bleibt somit die Wahrscheinlichkeit bestehen, dass das Salpetrigsäureanhydrid als solches auch im gasförmigen Zustande existirt.

Zürich, techn.-chem. Laborat. d. Polytechnikums.

321. E. Schulze und J. Barbieri: Leucin aus Kürbiskeimlingen.
(Eingegangen am 6. Juni.)

Wir haben früher gezeigt¹⁾, dass aus Kürbiskeimlingen Glutaminsäure, Asparaginsäure und Tyrosin gewonnen werden kann; es ist uns schliesslich gelungen, aus denselben einen stickstoffhaltigen Körper abzuscheiden, welcher vollkommen das Verhalten des Leucins zeigt. Derselbe schied sich aus den Mutterlaugen vom Tyrosin in weichen, unkrystallinischen Massen aus; nach dem Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Weingeist zeigte er unter dem Mikroskop die gewöhnliche Form des nicht ganz reinen Leucins (kuglige, radial gestreifte, aus feinen Nadeln bestehende Aggregate). In trockenem Zustande bildete er eine kreideweisse, in Wasser und in kochendem Weingeist ziemlich leicht lösliche, mit Wasser sich nur langsam benetzende Masse. Beim Erhitzen im Glasröhrchen sublimirte er und entwickelte er Amylamin ähnlich riechende Dämpfe; er gab ferner die Scherer'sche Leucin-Reaction. Seine wässrige Lösung löste in der Hitze Kupferoxydhydrat mit lasurblauer Farbe; einige Zeit nach dem Erkalten schied sich eine schwerlösliche Kupferverbindung in kleinen Schuppen aus. Nach diesem Verhalten dürfen wir den fraglichen Körper wohl für Leucin erklären²⁾. Er fand sich nur in sehr geringer Menge in den Keimlingen vor.

¹⁾ Diese Berichte X, 199 und XI, 710.

²⁾ Derselbe war frei von Tyrosin.