

Mittheilungen.

325. Orme Masson: Ueber die Einwirkung von Salpetrigsäureanhydrid auf Glycerin.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Vor einiger Zeit beobachtete Hr. Professor Crum Brown, dass beim Einleiten von Salpetrigsäureanhydrid in Glycerin die Flüssigkeit sich allmählich in zwei Theile theilt und dass der eine derselben aus einer durch Wasser leicht zersetzlichen Substanz besteht. Kürzlich wurde seine Aufmerksamkeit von Neuem auf diesen Umstand gelenkt und überliess er mir die nähere Untersuchung in freundlichster Weise.

Hierzu verwendete ich das reine Glycerin des Handels und entwickelte das Salpetrigsäureanhydrid aus glasiger arseniger Säure und Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.35. Wird das Gas direkt in Glycerin bei gewöhnlicher Temperatur eingeleitet, so wird es schnell absorbirt, während die Flüssigkeit gelb wird und ihre klebrige Beschaffenheit verliert; die Temperatur erhöht sich, bis Zersetzung eintritt, unter heftiger Entwicklung von Stickstoffoxyd, welche solange anzudauern scheint, als noch oxydirbares Glycerin vorhanden ist. Wird indessen das Salpetrigsäureanhydrid durch Ueberleiten über geschmolzenes Chlorcalcium getrocknet und die Röhre, welche das Glycerin enthält, durch fliessendes Wasser kühl gehalten, so geht die Absorption ganz ruhig von Statten und ohne eine Entwicklung von Stickstoffoxyd.

Die Flüssigkeit nimmt hierbei an Masse (dem Volumen nach bis etwa zum zwei und ein halbfachen) und an Beweglichkeit beträchtlich zu; ihre Farbe durchwandert alle Stadien von gelb und braun und wird schliesslich gegen Ende der Reaktion dunkelgrün. Dieser Punkt ist leicht bestimmbar; der Röhreninhalt besteht dann aus zwei Flüssigkeiten mit verschiedenem Lichtbrechungsvermögen, die nur durch die Bewegung, welche die Gasblasen hervorrufen, theilweise vermischt sind. Das Einleiten des Salpetrigsäureanhydrids setzt man noch einige Zeit hernach fort und hört erst damit auf, wenn sich die Flüssigkeit von selbst in zwei Theile spaltet. Von diesen ist der kleinere eine wässrige Lösung von salpetriger Säure und Oxydationsprodukten des Glycerins, welche ich bisher nur theilweise untersucht habe. Der grössere Theil dagegen besteht aus dem Salpetrigsäureglycerinäther, enthält aber auch Salpetrigsäureanhydrid und Oxydationsprodukte in Lösung. Der letztere Theil beträgt dem Volumen nach etwa viermal so viel als der wässrige Theil, welcher sich bald oben, bald unten abscheidet je nach seiner Dichtigkeit, welche von der Dauer der Gaseinleitung abhängt. Beide Theile müssen sofort nach der Beendigung der Reaktion getrennt werden, da sie in gegenseitiger Berührung unter Entbindung von Stickstoffoxyd auf einander wirken.

Reinigung des Salpetrigsäureäthers.

Die folgende Methode hat sich als die beste herausgestellt, um die Flüssigkeit von dem Ueberschuss des Salpetrigsäureanhydrids und den Oxydationsprodukten zu befreien, welche es gelöst enthält. Man führt sie in einen Destillirkolben über, welcher einerseits mit einem langen Condensationsrohr mit daran hängender Vorlage verbunden ist und auf dessen Boden andererseits durch den aufgesetzten Stopfen ein Glasrohr geführt wird, durch welches man einen schnellen Gasstrom zuleitet. Der ganze Apparat muss ebenso wie das Gas vollkommen trocken sein. Gewöhnlich habe ich als Gas Wasserstoff benutzt; jedoch würde Luft wahrscheinlich dieselben Dienste thun.

In erster Linie treten nunmehr erhebliche Mengen von rothen Dämpfen auf, welche durch den Gasstrom durch die Condensationsapparate weggeführt werden, und nimmt die Flüssigkeit nach und nach eine bernsteingelbe Farbe an, die indessen nach einer gewissen Zeit sich nicht weiter aufhellt. Der Kolben wird dann mit Hilfe eines vorsichtig darunter geschobenen Wasserbades allmählich erwärmt, während der Wasserstoffstrom ununterbrochen durchgeleitet wird; bei einer Temperatur, die je nach der Geschwindigkeit des Gasstroms variirt, beginnt dann die Flüssigkeit in die Vorlage überzudestilliren. Im Anfange der Destillation bildet sich immer eine gewisse Menge von rothen Dämpfen, doch ist dieselbe verhältnissmässig gering und wird durch den Wasserstoff schnell weggeführt. Die Flüssigkeit wird dann unter geringer Zersetzung, welche 100° oder einige 50° unter ihrem eigenen Siedepunkt statthat, überdestillirt. Schliesslich bleibt eine farblose klebrige Masse im Rückstande, bestehend aus Oxydationsprodukten des Glycerins. Bei erneuter Destillation des Uebergegangenen erhält man einen viel geringeren Rückstand und führt man die derartige Reinigung noch zwei oder drei Mal fort, so bekommt man ein ziemlich reines Oel, während die beim Beginn der Destillation auftretende Entwicklung rother Dämpfe beträchtlich reduziert ist, wenn nicht vollständig aufgehoben.

Die Analysen führten zu folgenden Daten:

I. 0.2053 g gaben 0.1505 g Kohlensäure und 0.074 g Wasser = 19.99 pCt. Kohlenstoff und 4.00 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2600 g gaben 0.1868 g Kohlensäure und 0.096 g Wasser = 19.59 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1835 g gaben 0.1305 g Kohlensäure und 0.0655 g Wasser = 19.39 pCt. Kohlenstoff und 3.96 pCt. Wasserstoff.

IV. Der Stickstoff wurde nach Schlösing's Methode bestimmt. 0.923 g Flüssigkeit wurden in Eisesig gelöst und betrug das Totalvolumen der Lösung 33 ccm. Hiervon gaben 5 ccm. (= 0.1398 g Substanz) 51 ccm Stickstoffoxyd; unter denselben Temperatur- und Druck-

verhältnissen ergaben 0.3 g von reinem Kaliumnitrat 68 ccm Stickstoffoxyd. Dies beweist, dass die Substanz 22.31 pCt. Stickstoff enthält.

V. Eine zweite Stickstoffbestimmung führte zu 22.53 pCt. Stickstoff.

Berechnet für		Gefunden					
Glycerindinitrit	Glycerintrinitrit	I.	II.	III.	IV.	V.	
C ₃ 24.00	C ₃ 20.11	19.99	19.59	19.39	—	—	pCt.
H ₆ 4.00	H ₅ 2.79	4.00	4.10	3.96	—	—	›
N ₂ 18.66	N ₃ 23.46	—	—	—	22.31	22.53	›
O ₅ 53.33	O ₆ 53.63	—	—	—	—	—	›

Beim Vergleich vorstehender Zahlen unter einander und mit den für Glycerintrinitrit berechneten muss man berücksichtigen, dass die Substanz sehr schwer rein zu erhalten und selbst dann äusserst leicht zur Zersetzung geneigt ist und dass die Analysen, obgleich stets mit kurz vorher überdestillirter Substanz ausgeführt, gleichwohl noch nicht ein völlig klares Bild der Zusammensetzung der letzteren geben werden. Jedenfalls kommen die Zahlen den für das Glycerintrinitrit verlangten sehr nahe, während sie nicht im Entferntesten zu der Formel des Dinitrits passen, und darf man wohl mit einigem Recht annehmen, dass die vorliegende Substanz nur wenig verunreinigt ist.

Eigenschaften des Glycerintrinitrits.

Die frisch destillirte Flüssigkeit ist beweglich, bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig und besitzt eine bernsteingelbe Farbe. Sehr wahrscheinlich ist sie in ganz reinem Zustande farblos, doch wollte es mir bisher nicht gelingen, sie so zu erhalten. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung ungefähr bei 150° C., wobei das übergelassene Oel durch das sich abspaltende Salpetersäureanhydrid grün gefärbt ist; werden indessen die sich zuerst bildenden rothen Dämpfe durch einen trocknen Gasstrom sofort abgetrieben und sorgfältig entfernt, so destillirt der grössere Theil der Flüssigkeit unzersetzt (150—154° C.) und das Destillat besitzt die gewöhnliche Farbe. Das Experiment überzeugte mich davon, dass die vorhergängigen Destillationen auf dem Wasserbad unumgänglich nöthig sind, da ein Versuch, die unreine Flüssigkeit ohne Weiteres bei ihrem eigenen Siedepunkte überzutreiben, zu völliger Zersetzung der Substanz führte. Diese Thatsachen führen zu dem Schlusse, dass die Flüssigkeit in ganz reinem Zustand vermuthlich ohne jede Zersetzung destillirbar ist. Ihr specifisches Gewicht, bei 10° C. bestimmt (Wasser von 15.5° C. = 1), beträgt 1.291. Sie verbrennt mit weisslicher Flamme. Unter dem Hammer explodirt sie nicht. Sie besitzt einen scharfen nitrösen Geruch in Folge der Zersetzung ihrer Dämpfe und bleichende Wirkung auf die Haut. Löslich

in Aether, Chloroform und Benzol, ist sie unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Kalter Eisessig löst sie mit grüner Farbe. Beim Erhitzen entwickelt die Lösung nitrose Dämpfe. Auch lässt die kalte Lösung langsam Stickstoffoxyd entweichen. Concentrirte Schwefelsäure greift das Glycerintrinitrit unter Entwicklung von rothen Dämpfen und eines farblosen Gases, eventuell unter Verkohlung, heftig an. Trockner Schwefelwasserstoff wirkt schnell reducirend, während sich Schwefel niederschlägt und beträchtliche Wärmeentbindung statthat. Eine Lösung von Kaliumcarbonat zersetzt sie unter Bildung von Kaliumnitrit, indessen scheint zu gleicher Zeit stets ein Theil des Stickstoffs als Stickstoffoxyd hierbei zu entweichen. Krystallisirter Harnstoff wirkt sehr heftig; ein Gas entweicht und im Rückstande verbleibt eine farblose klebrige Flüssigkeit, vermuthlich Glycerin. Absoluter Alkohol zersetzt es ebenfalls sofort unter Erzeugung von Aethylnitrit.

Am meisten charakteristisch ist das Verhalten der Substanz gegen Wasser. Beide Stoffe mischen sich nicht mit einander, aber reagiren auf einander, indem von ihrer Berührungsfläche aus ein gleichmässiges Aufsteigen von Gasblasen, aus Stickstoffoxyd bestehend, stattfindet. Bedeutend schneller findet diese Einwirkung beim Umschütteln oder durch Anwendung von Wärme statt. Erhitzt man wenig der Substanz mit einem grossen Ueberschuss von Wasser, so entwickelt sich eine grosse Menge Stickstoffoxyd und die Flüssigkeit enthält freie Salpetersäure. Wird diese mit Kaliumcarbonat neutralisirt und die Lösung concentrirt, so erhält man eine klebrige Flüssigkeit, welche augenscheinlich Glycerin enthält. Wird aber hierbei nur eine geringe Wassermenge verwendet oder verdampft man die Flüssigkeit ohne sie zuvor zu neutralisiren, so findet Oxydation statt unter Erzeugung einer Säure, welche ein in Alkohol unlösliches Kalksalz liefert — vermuthlich Glycerinsäure. Die erste Wirkung des Wassers scheint demnach derart zu sein, dass sich das Glycerintrinitrit in Glycerin und salpetrige Säure umsetzt, welche letztere durch einen Ueberschuss von Wasser weiterhin in Stickstoffoxyd und Salpetersäure verwandelt wird.

Setzt man das Glycerintrinitrit der Luft aus, so zersetzt es sich langsam, wird grün und entwickelt Stickstoffoxyd; nach einigen Tagen zeigen sich an der Oberfläche der Flüssigkeit und in den unteren Theilen der sie enthaltenden Röhre Krystalle von Oxalsäure. Der wahrscheinliche Grund hierfür ist wohl darin zu suchen, dass die atmosphärische Feuchtigkeit Stickstoffoxyd frei macht, welcher seinerseits sofort Sauerstoff aufnimmt, sich von Neuem zersetzt und wieder aufnahmefähig wird, so dass die Oberfläche der Flüssigkeit beständig dem Angriff eines stark oxydirenden Agens ausgesetzt ist.

Unmöglich kann man die Flüssigkeit in reinem Zustande aufbewahren, nicht einmal auf einige Zeit. Selbst wenn sie sofort nach der Destillation vor der Einwirkung der Feuchtigkeit durch Versiegeln

der Flasche geschützt wird, zersetzt sie sich schnell, nimmt eine dunkelgrüne Färbung an durch Entwicklung von Salpetrigsäureanhydrid und sobald der Druck gross genug geworden ist, bewirkt sie die Zerschmetterung der Glasröhre. In dieser Eigenschaft gleicht sie dem Aethylnitrit. Im Dunkeln scheint die Zersetzung langsamer vorzuschreiten als im Tageslicht; doch habe ich die näheren Verhältnisse noch nicht studirt.

Gegenwärtig bin ich mit der weiteren Erforschung dieser Substanz beschäftigt und hoffe bald im Stande zu sein detaillirtere Angaben über ihre Zersetzungen machen zu können.

326. F. Gantter: Die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in den einzelnen Mostbestandtheilen.

(Eingegangen am 3. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Ansichten über die Betheiligung der Mostbestandtheile an der Lösung des Weinfarbstoffes sind verschieden. Nach der bis in die neueste Zeit hinein fast überall als unbedingt richtig geltenden Ansicht glaubte man, dass der Weinfarbstoff hauptsächlich erst während der Gährung durch den allmählich entstehenden Alkohol gelöst werde. Nessler¹⁾ trat dieser Ansicht entgegen, indem er nach angestellten Versuchen annahm, dass der Wärmegrad auf die Löslichkeit des rothen Farbstoffes der Traubenhüllen einen bedeutenden Einfluss ausübe, wobei aber an einer gleichzeitigen Mitwirkung des Alkohols nicht zu zweifeln sei. Aber auch diese Ansicht kann jetzt nicht mehr als richtig anerkannt werden, seitdem sich bei Ausübung des Reihlen'schen Verfahrens der Weinbereitung gezeigt hat, dass man im Stande ist, den Farbstoff der Traubenhüllen durch Erwärmen mit unvergohrenem Most, also bei gänzlicher Abwesenheit von Alkohol, beinahe vollständig auszuziehen. Es ist demnach sehr fraglich, ob sich der Alkohol an der Lösung des Farbstoffes überhaupt betheiligt; löst sich aber der Farbstoff nicht im Alkohol, so lässt sich nur annehmen, dass die übrigen Mostbestandtheile, nämlich Säure und Zucker, die Lösung bewirken. Die ganze Frage lässt sich aber experimentell leicht entscheiden, wenn man die in Betracht kommenden Lösungsmittel einzeln auf den Weinfarbstoff einwirken lässt. Der letztere lässt sich in einer für den Versuch vollkommen genügend reinen Form gewinnen, wenn man Traubenbeeren zerquetscht, rasch abpresst und

¹⁾ Behandlung des Weins 3. Aufl., S. 27.