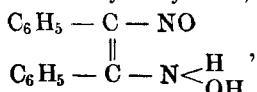


auch Claus für ein echtes Dioxim ansieht, und umgekehrt aus dem echten Monoxim das Nitroso-Hydroxylamid,



als welches Claus das  $\gamma$ -Dioxim auffasst. Bei einer solchen Annahme würde also die Claus'sche Hypothese grade den Zweck verfehlen, zu welchem sie ersonnen worden ist.

Auf die Formeln, welche Claus für die drei Dioxime des Benzils aufgestellt hat, näher einzugehen, erscheint unnöthig, da dieselben auf die Claus'schen Formeln der Monoxime begründet sind und mit diesen von selbst dahinfallen. Es darf indessen beiläufig daran erinnert werden, dass nach unseren Versuchen aus allen drei Dioximen bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gleichen Versuchsbedingungen dasselbe Oxydationsproduct entsteht, während nach der Claus'schen Hypothese dieser Körper aus drei Verbindungen von gänzlich verschiedener Constitution unter völliger Verschiebung der Bindungen hervorgehen würde.

Nach alledem müssen wir den Claus'schen Versuch, die Isomerie der Benziloxime structurchemisch zu erklären, als gescheitert bezeichnen. Als wesentliches Ergebniss unserer Untersuchungen auf diesem Gebiete betrachten wir auch heute noch den Nachweis, dass die in Frage kommenden Verbindungen gleiche Structur besitzen. Die Isomerie derselben kann daher — wenigstens bei dem heutigen Standpunkte der theoretischen Chemie — nur auf stereochemischem Wege zu erklären versucht werden.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

### 535. L. Marchlewski: Zur Kenntniss der verschiedenen Färbungen der Salpetersäure.

[I. Mittheilung.]

(Eingegangen am 17. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

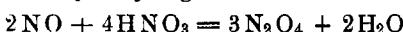
Für die Erklärung der Färbungen der Salpetersäure weist die Literatur fast gar kein experimentelles Material auf, es wird aber dennoch allgemein die Ursache der Färbungen einfach auf das Vorhandensein des Stickstofftrioxyds und Stickstoffperoxyds zurückgeführt, wobei die Schlüsse a priori aus den physikalischen Eigenschaften (speciell der Farbe) der Lösungen und der sie augenscheinlich erzeugenden Stickoxyde gezogen werden.

Die verschiedenen Färbungen entstehen bekanntlich, wenn man zu concentrirter, rauchender, rother Salpetersäure allmählich Wasser hinzusetzt. Man beobachtet zuerst eine grüne Färbung, dann eine blaue und schliesslich verschwindet die Färbung vollständig. Kehrt man den Versuch um, d. h. setzt man zum Wasser rauchende, rothe Salpetersäure, so treten die erwähnten Farbenwechsel in umgekehrter Reihenfolge ein, d. h. es entsteht erst eine blaue, dann eine grüne Färbung.

Dieser Farbenwechsel wird bisher auf folgende Weise erklärt<sup>1)</sup>: Die Untersalpetersäure der rothen Säure wird durch den Zusatz von Wasser in der Weise zersetzt, dass sich Salpetersäure und salpetrige Säure bildet, das zugesetzte Wasser genügt jedoch nicht, um sämmtliche Untersalpetersäure zu zersetzen und das Gemisch enthält neben Untersalpetersäure, herrührend von der conc. rauchenden Salpetersäure, — salpetrige Säure, entstanden durch die erwähnte Spaltung der Untersalpetersäure. Nimmt man nun an, dass diese Stickoxyde auf keine Weise von der Salpetersäure beeinflusst werden, und dass dieselben in dieser Lösung ihre charakteristischen Färbungen, d. h. die salpetrige Säure eine blaue, die Untersalpetersäure eine rothbraune beibehalten, so muss das Gemisch dieser beiden Stickoxyde resp. die ganze Lösung die Combinationsfarbe besitzen, d. h. eine grüne. Wird nun die Wassermenge grösser, so kommt die Zersetzung der Untersalpetersäure immer mehr und mehr zur Geltung, schliesslich ist gar keine Untersalpetersäure mehr in Lösung vorhanden und es resultirt eine blaue Farbe, was sehr natürlich ist, da eine Lösung von salpetriger Säure und Salpetrigsäureanhydrid selbst auch diese Farbe besitzen.

Ganz ähnliche Farbenwechsel lassen sich beim Einleiten von Stickoxyd in Salpetersäure beobachten. Eine Säure vom spec. Gewicht 1.25 besitzt nach der Behandlung mit Stickoxyd eine blaue Färbung, eine Säure vom spec. Gewicht 1.35 eine grüne Färbung, während eine concentrirtere (spec. Gewicht 1.48—1.50) rothbraun wird. Die Concentrationsverhältnisse in Bezug auf die entstandenen Farben sind also dieselben, wie bei der oben beschriebenen Art der Darstellung der verschiedenen Farben und kann daher auch hier der Farbenwechsel auf nämliche Art erklärt werden.

Beim Einwirken von Stickoxyd auf concentrirte Säure entsteht vorzugsweise Stickstoffperoxyd, gemäss der Gleichung:



während bei mehr verdünnter Säure vorwiegend Stickstofftrioxyd gebildet wird.




---

<sup>1)</sup> Graham-Otto's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. II, S. 176.

Sind die Verhältnisse in der That so, wie sie eben auf Grund von aprioristischen Betrachtungen beschrieben worden sind, so muss ein sterner Beweis dafür leicht gegeben werden können. Das verschiedene Verhalten der Stickoxyde gegen Schwefelsäure giebt uns ein Mittel dieselben leicht neben einander nachzuweisen.

Salpetrige Säure giebt bekanntlich mit concentrirter Schwefelsäure reine Nitrosylschwefelsäure, während Untersalpetersäure gleiche Moleküle Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure liefert<sup>1)</sup>. Leitet man daher die aus den gefärbten Säuren ausgetriebenen Gase durch Schwefelsäure und untersucht die gebildete Nitrose in Bezug auf Gesamtstickstoff und Sauerstoff, so hat man Anhaltspunkte für den Nachweis der salpetrigen Säure, Untersalpetersäure, resp. deren Gemisches in der Nitrose oder in den aus der gefärbten Säure ausgetriebenen Gasen. Das oben beschriebene Verhalten der Stickoxyde zu concentrirter Schwefelsäure wurde auch bei der Untersuchung der verschieden gefärbten Säuren ausgenutzt. Die Säuren werden durch einen Kohlensäurestrom in der Kälte entfärbt und die ausgetriebenen Gase in reiner concentrirter Schwefelsäure aufgefangen. Die Construction des Apparates, in welchem die erwähnte Operation ausgeführt worden war, verhindert ein Ueberspritzen der, durch den Kohlensäurestrom wallenden Säure. Ueberdies wurde dafür Sorge getragen, dass der Apparat vor dem eigentlichen Entfärbungsprocess keine Luft mehr enthielt.

Die auf diese Weise erhaltenen Nitrosen wurden dann einerseits, zum Zwecke der Gesamtstickstoffbestimmung, im Lunge'schen<sup>2)</sup> Gasvolumeter untersucht und andererseits mit Kaliumpermanganat titriert, wobei die Vorschriften von Lunge<sup>3)</sup> exact inne gehalten wurden.

Die verschiedenen gefärbten Säuren werden durch Behandlung von chemisch reiner Salpetersäure, deren Reinheit in Bezug auf Stickoxyde mit den Illosway-Lunge'schen<sup>4)</sup> Reagens geprüft wurde, mit Stickoxyd, gasförmigem Stickstofftrioxyd und Stickstoffdioxyd erhalten. Ersteres gewann man auf gewöhnliche Art durch Zersetzung einer Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.20 durch Kupfer und Reinigung mittelst conc. Schwefelsäure; die salpetrige Säure — aus arseniger Säure und Salpetersäure von 1.35 spec. Gewicht, die Untersalpetersäure schliesslich durch Erhitzung von scharf getrocknetem Bleinitrat.

<sup>1)</sup> Lunge. Ueber die salpetrige Säure. Dingler's Journal Bd. 233. Lunge: über das Verhalten der Untersalpetersäure zu Schwefelsäure, diese Berichte 1882, S. 438.

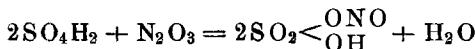
<sup>2)</sup> Lunge, diese Berichte 1890 S. 440a.

<sup>3)</sup> Lunge. Taschenbuch für Soda Industrie S. 114

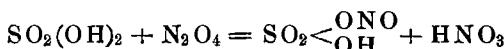
<sup>4)</sup> Lunge. Zeitschrift für angew. Chemie 1889, S. 686.

Die bei der Untersuchung der verschiedenen Nitrosen erhaltenen Resultate theile ich nachfolgend tabellarisch geordnet mit. Die erste verticale Spalte der Tabelle enthält die Bezeichnung des Gases, durch welches die Färbung verursacht wurde, die zweite die Concentration der Säure, die dritte die Färbung derselben und schliesslich die letzte das Verhältniss der auf titrimetrischem Wege gefundenen Menge salpetriger Säure zu der auf gasvolumetrischem Wege ermittelten. Im Falle das genannte Verhältniss gleich 1 ist, enthält die untersuchte Nitrose nur Nitrosylschwefelsäure und die entsprechende gefärbte Säure nur salpetrige Säure; ist das Verhältniss kleiner, so enthält die geprüfte Nitrose neben Nitrosylschwefelsäure — Salpetersäure und die entsprechende gefärbte Säure ein Gemisch von Unteralpetersäure und salpetrige Säure; ist schliesslich das Verhältniss gleich 0.5, so enthält die entsprechende Säure nur Unteralpetersäure.

Das Gesagte wird durch die folgenden beiden Gleichungen erläutert:



und



1. NO	1.210	blau	1.002
2. NO	1.275	blaugrün	1.008
3. NO	1.375	grün	0.808
4. NO	1.400	dunkelgrün	0.721
5. NO	hoch. conc.	rothbraun	0.551
6. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.210	blau	1.010
7. N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.275	blaugrün	1.004
8. NO <sub>2</sub>	1.275	grün	1.001

Die erhaltenen Resultate, wie sie eben geschildert wurden, sprechen durchaus nicht für die oben erwähnte Erklärung der Ursache der verschiedenen Färbungen. Sie zeigen zwar, dass die blauen Lösungen wirklich nur salpetrige Säure zu enthalten scheinen; andererseits lehren aber auch die Versuche, dass die Nitrosen, erhalten durch bekannte Behandlung der grünen und blaugrünen Säuren, welche der in Rede stehenden Theorie gemäss Unteralpetersäure und salpetrige Säure enthalten müssten, in der That nur salpetrige Säure oder doch daneben nur äusserst wenig Unteralpetersäure enthalten. Besonders der Versuch No. 8 ergab ein Resultat, welches vollständig im Widerspruch mit der bisherigen Auffassungsweise der verschiedenen Färbungen steht, und es erwies sich als nothwendig, auch nach anderen Stickoxyden zu suchen.

Die Methode der Untersuchung, wie sie bis jetzt geführt wurde, konnte natürlich nur Aufschluss über das Vorhandensein des Stick-

stofftrioxyds und Stickstoffperoxyds geben, andere Oxyde des Stickstoffs aber nicht nachweisen. Stickoxyd konnte beispielsweise in den gefärbten Säuren vorhanden sein und durch die Vorlage streichen, ohne absorbirt zu werden (natürlich nur wenn kein oder zu wenig Stickstoffperoxyd zugegen war, da bekanntlich ein Gemisch von  $\text{N}_2\text{O}_4$  und NO mit Schwefelsäure reine Nitrosylschwefelsäure liefern).

Diese Betrachtungen nöthigten, die gefärbten Säuren speciell auf Stickoxyd zu prüfen und es erwies sich, dass dasselbe fast bei allen Säuren auftrat. Qualitativ konnte man dasselbe leicht durch Ferrosulfatlösung nachweisen. Ich begnügte mich jedoch nicht mit einer qualitativen Probe, sondern bestimmte auch das Verhältniss des Stickoxyds zur salpetrigen Säure.

Die hierzu nöthige analytische Methode war kurz folgende. Die gefärbten Säuren wurden mittelst eines Kohlensäurestromes entfärbt und die Gase durch frei mit conc. Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen und eine Pettenkoffer-Lunge'sche<sup>1)</sup> Rohre geleitet. Letztere enthielt  $\frac{1}{2} n.$  stark angesäuerte Chamäleonlösung. Der eine Bestandtheil, nämlich die salpetrige Säure wurde in der conc. Schwefelsäure aufgefangen, während das Stickoxyd erst durch das vorgelegte Kaliumpermanganat oxydiert wurde. Aus der Menge des verbrauchten Chamaleons wurde auf die Menge des Stickoxyds geschlossen<sup>2)</sup>. Die gebildete Nitrose schliesslich wurde im Gasvolumeter untersucht. Zur Untersuchung gelangten: eine blaugrüne Lösung, erhalten durch Einwirkung von Stickoxyd auf eine Salpetersäure von 1.275, und eine grüne, entstanden durch Einmischung von Stickoxyd auf eine Säure von 1.375. In beiden Fällen konnte verhältnissmässig viel Stickoxyd nachgewiesen werden. Es zeigte sich jedoch, dass bei der letzt genannten Säure die Menge des Stickoxyds bedeutend geringer war als bei der ersten, was mit den früher mitgetheilten Versuchen im Einklange ist. Die rein grünen Lösungen enthalten jedenfalls mehr Stickstoffperoxyd als die blaugrünen und wenn sie auch grössere Quantitäten von Stickoxyd enthielten, so könnte dasselbe dennoch nicht durch das Chamäleon angezeigt werden, da sich eben ein Gemisch von Unteralpetersäure und Stickoxyd ganz ähnlich verhält wie salpetrige Säure, d. h. in der vor dem Chamäleon vorgelegten Schwefelsäure zurückbleiben wird. Aus diesem Grunde wurden die rothbraunen Säuren erst gar nicht näher untersucht.

Ob das aufgefundene Stickoxyd eine chemische Rolle in den gefärbten Lösungen spielt, ob es als Product einer Spaltung von bis jetzt unbekannten Stickstoffverbindungen auftritt oder ob das Auf-

---

<sup>1)</sup> Lunge, Zeitschr. für angew. Chemie 1890, 567.

<sup>2)</sup> Lunge, Taschenbuch für Soda industrie S. 97.

treten desselben mit der Darstellungsweise und der Untersuchungsmethode der gefärbten Säuren zusammenhangt, muss vorläufig dahingestellt werden. Es wäre jedoch möglich, dass die merkwürdige von Gernez<sup>1)</sup> gemachte Beobachtung, dass rothe rauchende Salpetersäure erst nach der Behandlung mit einem Tropfen Schwefelkohlenstoff die characteristischen Absorptionslinien des Stickstoffperoxyds zeigt, auf diesem Wege eine chemische Erklärung und Stütze erlangen würde.

Durch die Untersuchungen von Lösungen, die durch Einwirkung von reinem, flüssigem Stickstoffperoxyd auf Salpetersäuren verschiedener Concentration entstehen, hoffe ich der Frage nach der Constitution der gefärbten Salpetersäuren näher treten zu können.

Zürich. Chemisch-technisches Labor. des Polyt.

**536. E. Böttiger: Ueber Diazo- und Hydrazinverbindungen der Chinolinbasen.**

(Eingangen am 26. October.)

Durch die Publication des Herrn Dufton im Journal of the Chemical Society, Octoberheft 1891, pag. 752, werde ich zu folgenden Mittheilungen veranlasst. Hr. Dufton beschreibt das Orthochinolinhydrazin und einige Derivate desselben. Da ich bereits im August dieses Jahres ein Patent über die Darstellung der Chinolinhydrazine eingereicht habe, so glaube ich doch zum mindesten dasselbe Anrecht auf die Entdeckung dieser Körper zu haben und lasse daher in Kürze meine Beobachtung darüber folgen mit dem Versprechen, ausführlicher nach Abschluss der Studien über dieses grosse Gebiet zu berichten.

Im Gegensatz zu Hrn. Dufton muss ich zunächst bemerken, dass die Ausbenten des Ausgangsmaterials, des Orthonitrochinolins, wesentlich bessere als 40 pCt. der Theorie sind, wenn man nur ein kräftigeres Nitrirungsgemisch anwendet und nur ganz kurze Zeit bis auf 80° erwärmt. Die Isolirung der aus Nitrochinolin gewonnenen Aminbase durch Destillation im Dampfstrom, wie dies Claus & Cramer empfehlen, ist allerdings mit Schwierigkeiten verknüpft und ist daher Ausäthern der Aminverbindung entschieden vorzuziehen.

<sup>1)</sup> Comp. rend. 74, 465. Graham-Otto's Handbuch der ausg. Chemie Bd. II, S. 221.