

nente auf und vergrößert die vorhergehende um ihren Zersetzungsdruk oder um ihre Zersetzung beschleunigung, woraus sich der neue horizontale Abschnitt C D ergibt. Der durch diesen Teil der Kurve dargestellte Betrag der Druckzunahme bleibt nahezu konstant, bis eine neue Phase oder Komponente erscheint, woraus der horizontale Abschnitt E F resultiert. Es scheint für Nitrocellulose guter Stabilität charakteristisch zu sein, daß die bei der „Prüfung mit konstantem Anfangsdruck“ erhaltenen Kurven diesen deutlich entwickelten treppenartigen Charakter haben. In Fig. 9 kommt der Übergang zwischen zwei angrenzenden horizontalen Reihen gut zum Ausdruck. Die in dieser Figur dargestellte Kurve wurde nach den bei einer anderen Nitrocellulose, Nr. 3222, erhaltenen Werten gezeichnet; in diesem Falle wurde für jede Druckbestimmung eine neue Probe genommen und das Rohr bis kurz vor der Periode evakuiert gehalten, für welche beabsichtigt war, den Zersetzungsdruk des Materials zu messen.

Nach S a p o s c h n i k o f f⁴⁾ kann die Beziehung der Zersetzungsgeschwindigkeit einer Nitrocellulose zur Erhitzungstemperatur für Temperaturen zwischen 125—140° und zwischen 145—155° bezüglich durch die Gleichungen

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) \text{Max.} = 24,6 + 0,201 t$$

und

$$\left(\frac{dv}{dt}\right) \text{Max.} = 136,5 + 0,985 t$$

ausgedrückt werden. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit zur Temperatur innerhalb jedes dieser Temperaturbereiche kann daher durch eine gerade Linie dargestellt werden. Berechnet man t aus diesen beiden Gleichungen, so findet man 143° als diejenige Temperatur, bei welcher sich die beiden Linien schneiden. Bei dieser Temperatur ändert sich das Verhältnis in jeder Richtung beträchtlich. Bevor ich die Arbeit von S a p o s c h n i k o f f kannte, hatte ich die Temperaturbeziehungen am Obermüller-Test gründlich studiert, indem ich ein Temperaturintervall von 2° statt 5° anwandte, wie es S a p o s c h n i k o f f getan hat. Meine Ergebnisse zwischen 138° und 148° sind folgende (Volumen 50 ccm):

Temperatur: 138° 140° 142° 144° 146° 148°
Druck: 38 53 77 103 130 183 mm

Aus diesen Werten wurde die in Fig. 10 dargestellte Kurve erhalten. Statt einer beträchtlichen Änderung des Grades der Zersetzung bei 143° zeigen sich hier zwei solche Knicke, einer bei 140° und einer bei 146°. Da der O b e r m ü l l e r s c h e Appar

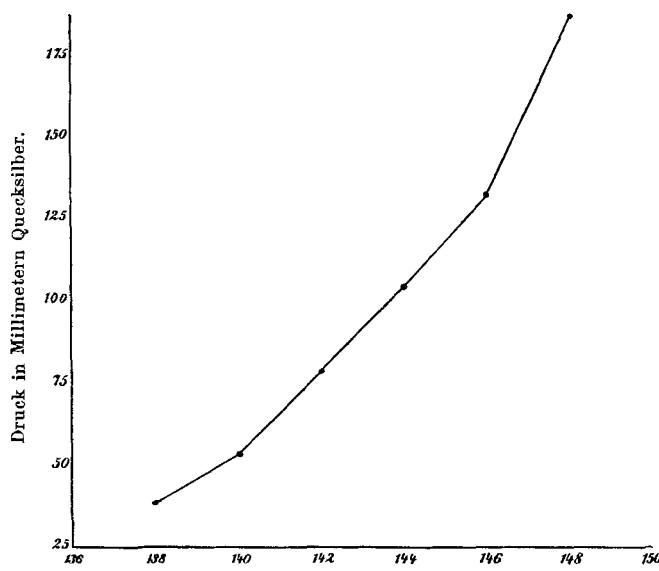


Fig. 10. Temperatur.
Kurve für den Einfluß der Temperatur
auf den stündlichen Betrag der Zersetzung bei der Prüfung
mit steigendem Anfangsdruck. Volumen = 50 ccm.

gleichmäßig innerhalb 2 mm übereinstimmende Ergebnisse liefert, so ist die Lage der Kurve denkbar frei von experimentellen Fehlern.

Chemisches Laboratorium auf dem Schießplatz
Sandy Hook.

Über das Vorkommen des Nononaphthens im Steinkohlenteer.

(Aus dem landw.-technol. Institut der Universität Breslau)

Von FELIX B. AHRENS und LEO v. MOŽDĘŃSKI.

(Eingeg. d. 9./5. 1908.)

Die Substanz, die wir zur Untersuchung erhielten, stammte aus der chemischen Anilinfabrik in Saaraau (in Schlesien); es waren Abfallöle von der Nitroxylolbereitung. Das Nitroxylol wurde in der Fabrik dargestellt durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure auf Xylool. Die oben genannten Abfallöle stellen den Teil des Steinkohlenxylools dar, welcher der nitrierenden Wirkung des Säuregemisches entgangen war.

Wir nehmen das Resultat der Untersuchung vorweg — es wurde in dem Destillat Nononaphthen gefunden. Damit sind zum ersten Male Naphthene im Steinkohlenteer nachgewiesen worden. Unsere Untersuchungsmethode bestand darin, daß das bis 150° übergehende Destillationsprodukt einer zweifachen Nitrierung unterworfen wurde, worauf eine mehrfache Destillation mittels Dephlegmatoren erfolgte. Dabei machte sich eine bei 137—139° siedende Fraktion deutlich bemerkbar, welche bei 15° das spez. Gew. 0,7662 besaß.

Analyse. 0,1105 g Sbst. 0,3453 g CO₂, 0,1447 g

H₂O

Nononaphthen C₉H₁₈. Ber. C 85,63; H 14,38

Gef. C 85,23; H 14,65

⁴⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 38, 1186—1192 (1907); Chem. Zentralbl. 1907, I, 1185—1186.

Die Nitrierung.

Zur Nitrierung wurde Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 verwandt, wobei auf 10 ccm Substanz 50 ccm Salpetersäure genommen wurden. Die Erwärmung dauerte 8 Stunden, wobei die Temperatur beständig auf 125—130° gehalten wurde. Die gewaschenen und getrockneten Nitroprodukte haben wir einer mehrfachen Destillation im Vakuum unterworfen, wobei sich eine Fraktion ergab, die innerhalb einer Temperatur von 125—135° bei 40 mm siedete. Zwecks Untersuchung des erhaltenen Nitroproduktes wurde sein Verhalten zu alkoholischer Natronlauge studiert, wobei sich zeigte, daß es in großer Anzahl tertäre, in geringerer sekundäre Nitroverbindungen enthielt; primäre waren dagegen nicht vorhanden.

Das sekundäre Nitroprodukt ist nach der Destillation farblos, wird jedoch gelb; es besitzt einen scharfen, charakteristischen Geruch. Spez. Gew. bei 20° 0,9778. Siedepunkt bei 15 mm 115—120°, bei Atm. Druck 220—224° (Zersetzung); Brechungskoeffizient 1,451 C. 20°.

Analyse: 0,1253 g Sbst. 0,2843 g CO₂ 0,1166 g H₂O

Ber. für C₉H₁₇NO₂: C 63,12; H 10,00; N 8,21
Gef.: C 63,32; H 10,41.

Stickstoffbestimmung: 0,1426 g Sbst. 11,2 ccm N bei 25° und 752 mm: gefunden 8,69% N.

Mit Brom gibt das sekundäre Nitroprodukt eine farblose ölige Flüssigkeit. Die Analyse lieferte folgendes: 0,1432 g Sbst. — 0,1068 g AgBr.

Ber. für C₉H₁₆BrNO₂: Br 31,97
Gef.: Br 31,74.

Das tertäre Nitroprodukt siedete bei 12 mm zwischen 102—105°; es ist farblos und wird gelb; bei gewöhnlichem Druck siedete es unter Zersetzung bei 217—25°; spez. Gew. bei 20° 0,9771; Brechungskoeffizient bei 20° 1,449°

0,1160 g Sbst. 0,2690 g CO₂; 0,1160 g H₂O
Ber. für C₉H₁₇NO₂: C 63,12; H 10,00
Gef. C 63,24; H 10,39

Die Darstellung der Amine.

Zur Reduktion dieser Nitroprodukte wurde konz. Salzsäure und Stanniol verwendet. Zur besseren Reinigung wurden diese beiden Amine in pikrinsaure Salze übergeführt. Bei den Versuchen zur Umkristallisation des tertären Pikrats aus Benzol fanden wir, daß sich das Pikrat selbst beim Erwärmen nicht völlig auflöste. Der in Benzol unlösliche Teil löste sich aber in kochendem Wasser. Die tertären Amine zerfallen also in solche, die sich in Benzol, und solche, die sich in Wasser lösen.

Der in Benzollösliche Teil des Pikrats und andere Salze.

Das Pikrat wurde mit Kalilauge zersetzt und die Base mit Wasserdampf überdestilliert

0,1074 g Sbst. 0,3020 g CO₂; 0,1342 g H₂O
Ber. für C₉H₁₇NH₂: C 76,50; H 13,56
Gef. C 76,69; H 13,98.

Das Amin siedete zwischen 175—176° bei 760 mm; spez. Gew. 0,8205 bei 15°; Brech.-Koeff. 1,447 bei 21°.

Das pikrinsaure Salz krystallisiert in kleinen rhombischen Blättchen. F. 176—177°.

0,1196 g Sbst. 0,2154 g CO₂; 0,0650 g H₂O
Ber. für C₁₅H₂₂N₄O₇: C 48,61; H 5,99.
Gef. C 49,12; H 6,08.

Das salzsaure Salz entsteht, wenn man getrocknetes HCl-Gas durch eine Lösung des Amins in Petroleumäther leitet. F. ungefähr 155°.

0,2190 g Sbst. — 0,1719 g AgCl
Ber. für C₉H₁₇NH₂ HCl: Cl 19,96
Gef. Cl 19,41.

Die Platin- und Golddoppelsalze entstehen in Form von ölichen Tropfen, welche später erstarren, aber sich nicht analysieren lassen.

Das oxalsäure Salz krystallisiert in weißen Schuppen. Bei ungefähr 270° bräunt es sich unter Zersetzung, aber ohne zu schmelzen.

0,1062 g Sbst. 0,2498 g CO₂; 0,1070 g H₂O
Ber. für C₂₀H₄₀N₂O₄: C 64,45 H 10,82
Gef. C 64,15; H 11,27.

Der wasserlösliche Teil des Pikrats und andere Salze.

Das aus dem Pikrat gewonnene Amin siedete bei 172—173° und 773 mm. Spez. Gew. 0,8500 bei 20°; der Brech.-Koeff. 1,448.

0,1090 g Sbst. 0,3052 g CO₂; 0,1332 g H₂O
Ber. für C₉H₁₇NH₂: C 76,50; H 13,56
Gef. C 76,35; H 13,67.

Das pikrinsaure Salz krystallisiert aus Wasser in Gestalt von ziemlich großen, länglichen Krystallen, welche bei 187—188° schmelzen.

0,1550 g Sbst. 0,2756 g CO₂; 0,0820 g H₂O
Ber. für C₁₅H₂₂N₄O₇: C 48,61; H 5,99
Gef. C 48,49; H 5,92.

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von trockenem HCl-Gas in die Lösung des Amins in Petroleumäther beim starken Abkühlen. Nach der Umkristallisation aus Alkohol scheidet sich das Salz in Form von glänzenden Krystallen ab, welche bei 184—185° schmelzen.

0,1710 g Sbst. gaben 0,1404 g AgCl
Ber. für C₉H₁₇NH₂: HCl Cl 19,96
Gef. Cl 20,15.

Das Platin-doppelsalz krystallisiert in orangegelben, kuvertförmigen Krystallblättchen, welche sich bei 290° zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,1102 g Sbst. — 0,0308 g Pt
Ber. für (C₉H₁₇NH₂)₂PtCl₄: Pt 28,15
Gef. Pt 27,95.

Das Golddoppelsalz krystallisiert wie das Platinsalz und schmilzt bei 193—194° unter Zersetzung.

0,0963 g Sbst. 0,0396 Au
Ber. für C₉H₁₇NH₂HCl.AuCl₃: Au 40,98
Gef. Au 41,12.

Das oxalsäure Salz fällt bei einem Überschuß von Base als weiße, amorphe Masse, die sich bei 265° zersetzt, ohne zu schmelzen.

0,1006 g Sbst. 0,2382 g CO₂; 0,0992 g H₂O
Ber. für C₂₀H₄₀N₂O₄: C 64,45; H 10,82
Gef. C 64,57; H 11,03.

Das sekundäre Amin.

Zwecks Reinigung wurde auch dieses in das Pikrat umgewandelt; nach dem Zersetzen des Pikratis mit Kalilauge wurde die Base mit Wasserdampf abdestilliert. Sie siedete bei 175—177° und 748 mm; ihr spez. Gew. war 0,8314 bei 20°; der Brech.-Koeff. 1,445 bei 20°.

0,1723 g Sbst.: 0,4827 g CO₂; 0,2104 g H₂O
Ber. für C₉H₁₇NH₂: C 76,50; H 13,56
Gef. C 76,41; H 13,66.

Das pikrinsaure Salz krystallisiert in viereckigen Blättchen; sein Schmelzpunkt liegt bei 173—174°.

0,1356 g Sbst.: 0,2434 g CO₂; 0,0725 g H₂O
Ber. für C₁₅H₂₂N₄O₇: C 48,61; H 5,99
Gef. C 48,95; H 5,99.

Das salzsäure Salz scheidet sich als dickflüssige klare Masse aus, die nicht weiter erstarrt.

Das Platin doppelsalz, aus Platinchlorid und salzsaurer Base, wird aus Wasser in glänzenden gelben Blättchen und Nadeln gewonnen; es verkohlt bei 290° ohne zu schmelzen.

0,1120 g Sbst.: 0,0315 g Pt
Ber. für (C₉H₁₇NH₂HCl)₂PtCl₄: Pt 28,15
Gef. Pt 28,12.

Das Gold doppelsalz bildet eine gelbe amorphe Masse von klebriger Konsistenz.

0,1342 g Sbst.: 0,0551 g Au
Ber. für C₉H₁₇NH₂HCl.AuCl₃: Au 40,98
Gef. Au 40,98.

Das oxalsäure Salz scheidet sich in Gestalt schneeweißer, glänzender Schuppen aus, welche bei 265° sich zersetzen, ohne zu schmelzen.

0,1231 g Sbst.: 0,2902 g CO₂; 0,1224 g H₂O
Ber. für C₂₀H₄₀N₂O₄: C 64,45; H 10,82
Gef. C 64,29; H 11,12.

Oxydationswirkung der Salpetersäure vom spez. Gew. 1,075 auf Nononaphthenen.

Die zum Nitrieren der Naphthene verwandte Salpetersäure wurde jedesmal nach Öffnung der Röhren von den Nitroprodukten geschieden. Nach dem Vertreiben der freien Salpetersäure wurde die Substanz auf dem Wasserbade stark eingedampft; sie bestand aus einer ölichen Flüssigkeit und aus Krystallen; die letzteren wurden nach dem Waschen und Trocknen durch Destillation gereinigt; sie schmolzen bei 183—184°.

0,1910 Sbst.: 0,1268 g CO₂; 0,0598 g H₂O
Gefunden C 41,08; H 5,26.

Die Ergebnisse der Analyse entsprechen fast vollkommen der Formel C₄H₆O₄, welche der Bernsteinsäure zukommt, deren Prozentgehalt theoretisch 40,66 C und 5,12 H beträgt. Die physikalischen Eigenschaften weisen ebenfalls auf die Bernsteinsäure hin, sowie die Salze.

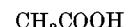
Das Silbersalz. Der krystallinische Teil wurde in Wasser gelöst, mit NH₄OH neutralisiert; nach dem Zufügen von Silbernitrat bildete sich ein gelbes, amorphes Silbersalz.

0,1944 g Sbst.: 0,1673 g AgCl und
0,1335 g Sbst.: 0,0734 g CO₂; 0,0216 g H₂O
Ber. für C₄H₄O₄Ag₂: C 14,46; H 1,92 Ag 65,04
Gef. C 14,98; H 1,81; Ag 64,78.

Das Ammoniumsalz. Kleine längliche Krystalle vom F. 140°.

0,1168 g Sbst.: 0,1506 g CO₂; 0,0740 g H₂O
Ber. für C₄H₉O₄N: C 35,52; H 6,71
Gef. C 35,17; H 7,09.

Dies entspricht der Formel:



Das Bariumsalz bildete einen weißen sehr feinen Niederschlag.

0,1217 g Sbst.: 0,1116 g BaSO₄
Ber. für C₄H₄O₄Ba: Ba 54,20
Gef. Ba 53,97.

Aus den eben beschriebenen Analysen ergibt sich, daß das krystallisierte Produkt, das durch die Einwirkung von Salpetersäure (1,075) auf Nononaphthenen in zugeschmolzenen Röhren, also unter Druck, entstanden ist, reine Bernsteinsäure darstellt.

Außer der krystallinischen Bernsteinsäure wurden, wie oben schon erwähnt, noch ölartige Säuren gefunden, die mit Ammoniak auf dem Wasserbade stark eingedampft und mit Silbernitrat als Silbersalze ausgefällt wurden. Aus den Resultaten einer ganzen Reihe von Analysen war es unmöglich, eine empirische Formel aufzustellen; wahrscheinlich sind noch verschiedene Säuren bei der Nitrierung der Naphthene mit Salpetersäure in Bombenröhren neben der Bernsteinsäure entstanden.

Oxydationswirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 auf Nononaphthenen.

Beim Erwärmen der Naphthene mit konz. Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck entstehen neben einer sehr geringen Menge von Nitrokörpern überwiegend Oxydationsprodukte. Die Substanz wurde mit Salpetersäure (1,5) so lange erwärmt, bis sich keine Stickoxyddämpfe mehr entwickelten. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, abdestilliert, mit Ammoniak neutralisiert und die Silbersalze abgeschieden.

0,2107 g Sbst.: 0,1883 g CO₂; 0,0644 g H₂O
Ber. für C₄H₇O₂ Ag: C 24,62; H 3,62
Gef. C 24,37; H 3,42.

Silberbestimmung:

0,1861 g Sbst.: 0,1366 g AgCl und
0,0882 g Sbst.: 0,0488 g Ag(met.).
Ber. 55,36% Ag, gef. 55,25 und 55,33.

Die Resultate der Analyse entsprechen der Formel C₄H₈O₂, welche der Buttersäure eigen ist, die man auch an dem charakteristischen Geruch feststellen konnte.

Darstellung von Chloriden.

Das Chlorieren des Nononaphthens wurde mit feuchtem Chlor bei zerstreutem Tageslicht und bei einer Temperatur von 30° ausgeführt. Eine mehrmalige Destillation der chlorierten Substanz ergab eine Fraktion, die konstant bei 40 mm Druck zwischen 103—104° siedete. Die erhaltenen Chloride waren farblose Flüssigkeiten von scharfem Geruch; spez. Gew. 0,9229 bei 20°.

0,1218 g Sbst. 0,3010 g CO₂; 0,1232 g H₂O
 0,2484 g Sbst. 0,2248 g AgCl.
 Ber. für C₉H₁₇Cl: C 67,25; H 10,07; Cl 22,08
 Gef. C 67,40; H 11,31; Cl 22,38.

Die Bromierung gab keine positiven Resultate: die Substanz zersetzt sich beim Destillieren unter Bildung von Bromwasserstoffdämpfen und einer harzigen Masse. Nononaphthen gibt also keine nachweisbaren Bromide.

Die Überführung des Nononaphthens in Pseudocumol.

Die Reaktion Gustawsons, d. h. die Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf aromatische Verbindungen lässt sich auch bei den Naphthenen anwenden. Hierbei wurde ein krystallinisches Produkt erhalten, welches alle Eigenschaften von Tribrompseudocumol besaß. Leichter aber und einfacher vollzieht sich die Reaktion, wenn man statt Aluminiumbromid feingepulvertes Eisen benutzt. Die gewaschenen und getrockneten Bromprodukte wurden im Vakuum destilliert; der nicht in Reaktion getretene Kohlenwasserstoff destillierte ab, während beinahe der ganze zurückbleibende Koleninhalt zu kleinen glänzenden Krystallnadeln von Tribrompseudocumol erstarrte. F. 234°.

Analyse nach Dennstedt:

0,1003 g Sbst.: 0,1098 g CO₂; 0,0242 g H₂O;
 0,0676 g Br.
 Ber. für C₉H₉Br₃: C 30,25; H 2,54; Br 67,21
 Gef. C 29,74; H 2,68; Br 67,40.

Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

Von E. J. CONSTAM.

(Eingeg. d. 18./5. 1908.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung¹⁾ wendet sich Herr Parr gegen eine von Rouget

und mir veröffentlichte Kritik²⁾ seiner Methode und erklärt alle Ergebnisse, die sich auf Versuche mit Natriumperoxyd stützen, das gesiebt, gemahlen oder in einer anderen, die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft gestattenden Weise behandelt worden ist, für fraglich. Er führt dann einige Versuche an, wonach Natriumperoxyd, welches Wasser angezogen hatte, mit 0,5 g Benzoesäure eine größere Temperaturerhöhung gab, als wasserfreies, und letzteres mehr disponiblen Sauerstoff enthielt, als ersteres.

Dementgegen sehe ich mich genötigt, darauf hinzuweisen, daß in der Veröffentlichung von Rouget und mir (S. 1800) in gesperrter Schrift ausdrücklich angeführt wird, daß eine Verschlechterung der Qualität des von uns verwendeten Peroxyds während der ganzen Dauer unserer Untersuchung im Laufe von 1½ Monaten trotz häufigen Öffnens der Vorratsflasche nicht eingetreten war, was gasvolumetrisch nachgewiesen wurde. Auf der folgenden Seite (1801) unserer Abhandlung wird ferner der analytische und calorimetrische Nachweis geleistet, daß unser Peroxyd auch nach dem Pulverisieren keine Feuchtigkeit angezogen hatte und demzufolge mit Weinsäure genau dieselbe Temperaturerhöhung gab wie das Handelsprodukt. Den untersuchten Steinkohlen gegenüber verhielten sich aber unsere beiden chemisch identischen, nur in der Korngröße verschiedenen Präparate total verschieden.

Ich muß deshalb die im Jahre 1906 von Rouget und mir aus unseren Versuchsergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen im vollen Umfange aufrechterhalten und mich ausdrücklich gegen die Behauptung verwahren, bei unseren Versuchen sei Natriumperoxyd, das Wasser angezogen habe, verwendet worden.

Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe.

Zürich, 16./5. 1908.

Referate.

I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

Georges de Voldere. Eine neue Verbrennungspipette. (Bil. Soc. Chim. Belg. 22, 37—44. [Nov. 1907.] Jan. 1908.)

Die neue Verbrennungspipette besteht aus einem Zylinder von widerstandsfähigem Glase, der unten mittels eines Gummistopfens geschlossen und oben durch ein Capillarrohr mit der Meßbürette verbunden ist. Gleich oberhalb des Gummistopfens ist seitlich ein Röhrchen angeschmolzen, an welches sich ein Kautschukschlauch mit Niveaugefäß (Was-

serfüllung) anschließt. Durch den Stopfen geht ein Glasrohr, in welchem der eine Zuleitungsdraht für die Zündvorrichtung liegt, während der andere um das Glasrohr gewickelt ist. Oben sind die Enden der Zuleitungsdrähte (Kupfer) durch den Zündkörper, eine Platindrähtspirale, verbunden. Das ganze Verbrennungsgefäß ist von einem Wasserkühler umgeben. Bei Ausführung der Verbrennung wird zuerst Sauerstoff in das Gefäß eingeführt, dann die Platinspirale zum Glühen gebracht, und nun erst das zu verbrennende Gas in kleinen Mengen zugeführt. Ist die Verbrennung vollendet, so hält man die Spirale noch 30 Sekunden im Glühen und kann dann sogleich die Verbrennungsprodukte messen. Wr.

¹⁾ Diese Z. 21, 970 (1908).

²⁾ Diese Z. 19, 1796 (1906).