

## Zur Kenntnis der „blauen Säure“ (des Reduktionsproduktes von Salpetrig-Schwefelsäure).

### 3. Mitteilung.

Von Prof. Dr. WILHELM MANCHOT, Würzburg.

(Eingeg. 20.3. 1912.)

In zwei früheren Mitteilungen<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, daß die Natur der blauen Substanz, welche durch Reduktion von in Schwefelsäure gelöster salpetriger Säure entsteht, trotz zahlreicher Untersuchungen noch ganz dunkel ist. Insbesondere hat sich ergeben, daß denjenigen Spekulationen über die Zusammensetzung und Konstitution dieser Säure gar keine Beweiskraft zukommt, welche, wie die von Raschig auf einer willkürlichen Hereinziehung der nicht hierher gehörigen Stickoxydverbindungen von Kupfer- und Eisensalzen basiert sind.

Es erscheint wünschenswert, gegenüber diesem, soweit es die blaue Säure angeht, rein negierenden Inhalt meiner früheren Ausführungen nun auch einmal auseinander zu setzen, was denn Positives in qualitativer und quantitativer Beziehung von der blauen Säure zu sagen ist. Ich möchte daher im folgenden, unter Hinzufügung einiger eigener Versuche, diejenigen Tatsachen zusammenfassen, welche uns ermöglichen, unabhängig von den Eisen- und Kupfersulfatverbindungen des Stickoxydes Vorstellungen zu gewinnen von der Natur dieser merkwürdigen Substanz, deren Isolierung vor der Hand recht schwierig erscheint, der aber durch ihr Auftreten in dem jetzt wieder zu so großer Bedeutung gelangten Bleikammerprozeß ein großes Interesse zukommt.

Voranschicken möchte ich eine Beobachtung über das eigentümliche Verhalten der blauen Säure bei niedrigen Temperaturen. Taucht man die tief indigoblaue Lösung der Substanz in eine Mischung von fester Kohlensäure und Aceton, so tritt ein sehr auffälliger Farbenwechsel ein. Die vorher blaue Lösung wird rasch ganz intensiv carminrot etwa von der Farbe des roten Phosphors. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur tritt alsbald die blaue Farbe wieder auf, und dieses Spiel läßt sich beliebig oft wiederholen. Die rote Nuance der Farbe wird erst bei ziemlich niedriger Temperatur bemerkbar, bei ca.  $-40^{\circ}$  zeigt die blaue Lösung einen gerade bemerkbaren Stich ins Rötliche, welcher bei weiterer Abkühlung auf  $-50$  bis  $60^{\circ}$  intensiver wird, indem die Flüssigkeit allmählich purpurviolett erscheint. Bei  $-80^{\circ}$  ist die Flüssigkeit intensiv carminrot. Bei weiterer Abkühlung ändert sich die Farbe nicht mehr wesentlich, sie ist mit flüssiger Luft tief dunkelrot. Hierdurch läßt sich der Nachweis der blauen Säure weit empfindlicher gestalten, als es bisher möglich war, denn es lassen sich durch Abkühlen mit einer Kohlensäure-Acetonkältemischung noch sehr kleine Mengen der blauen Säure wahrnehmen. Wiederholt habe ich beobachtet, daß schon ganz farblos gewordene Flüssigkeiten, in denen vorher blaue Säure dargestellt war,

beim Abkühlen noch sehr deutlich rote Färbung annehmen. Die Reaktion ließe sich vielleicht auch bei Studien über den Bleikammerprozeß benutzen, um durch dieses sehr einfache Mittel festzustellen, ob in den verschiedenen Stadien des Prozesses die blaue Säure auftritt oder nicht, soweit dies nicht durch die überdeckende rote Farbe der Ferrostickoxydverbindung unmöglich wird.

Betrachten wir jetzt die Tatsachen, welche über die Zusammensetzung und die Konstitution der blauen Säure Aufschluß zu geben vermögen. Hier taucht in allererster Linie die Frage auf, ob es sich überhaupt um eine schwefelhaltige Substanz handelt. Daß dies gar nicht sicher ist, muß selbst Raschig<sup>2)</sup> indirekt zugeben, indem er sagt: „Soviel ich sehe, ist für den ganzen Erscheinungskomplex nur noch eine einzige andere Erklärung denkbar, nämlich, daß die blaue Säure eine in Schwefelsäure lösliche Modifikation des Stickoxydes selbst oder etwa ein Hydrat davon wäre von sehr labiler Natur, das daher bald in gewöhnliches Stickoxyd überginge.“

Ich habe zur Klarstellung dieser Frage eine Reihe von Versuchen angestellt, um zu ermitteln, ob sich die blaue Substanz auch in Abwesenheit von Schwefelsäure darstellen läßt. Hierbei wurde stets die Abkühlung mit dem Kohlensäuregemisch zur Hilfe herangezogen, um kleine Mengen der blauen Säure nicht entgehen zu lassen. Diese Versuche hatten ein absolut negatives Ergebnis. Es war nicht möglich, die blaue Lösung in Abwesenheit von Schwefelsäure zu erhalten. Zunächst wurde Eisessig mit schwefliger Säure gesättigt und Natriumnitrit eingetragen. Hierbei entstand eine starke Stickoxydentwicklung, aber es war keine Bläuung zu beobachten, ebenso wenig, wenn Eisessig mit Natriumsulfid und -nitrit versetzt wurde. Als aber die mit schwefliger Säure und Nitrit versetzte Eisessigflüssigkeit auf konz. Schwefelsäure geschichtet wurde, zeigte sich eine schöne Reaktion, nämlich ein blauer Ring an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten. Ebenso wenig konnte bei Anwendung von Quecksilber als Reduktionsmittel die blaue Substanz ohne Gegenwart von Schwefelsäure dargestellt werden. Es wurde ferner eine sehr konz. Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7), sowie eine noch stärker eingekochte Phosphorsäure mit Quecksilber und Natriumnitrit zusammengebracht. Es entstand keine Spur der blauen Säure, ebenso wenig, wenn statt Quecksilber schweflige Säure zur Anwendung kam. Im letzteren Falle trat jedoch wieder eine sehr schöne Reaktion ein, wenn die Phosphorsäurelösung auf konz. Schwefelsäure geschichtet und dann mit Aceton-Kohlensäuremischung abgekühlt wurde. An der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten entstand ein roter Ring. Auch waren überall, wo an der Gefäßwand die konz. Schwefelsäure herabgeflossen war, rote Streifen und Tropfen zu sehen.

Ferner ist die Frage zu erörtern, ob schweflige Säure erforderlich ist zur Entstehung der blauen Säure. Es ist ja bekannt, daß die blaue Säure bei Anwesenheit von schwefliger Säure besonders glatt entsteht, und die

<sup>1)</sup> Diese Z. 23, 2113 (1910); 24, 13 (1911).

<sup>2)</sup> Diese Z. 23, 2249 (1910).

gleichzeitige Anwesenheit von schwefliger Säure und Stickstofftrioxyd bzw. -dioxid nebst Schwefelsäure ihre Bildung in der Bleikammer veranlassen kann. Man könnte daher vermuten, auch die Wirkung des Quecksilbers sei eine indirekte, d. h. sie sei auf die aus Quecksilber und Schwefelsäure entstandene schweflige Säure zurückzuführen. Der Versuch bestätigt aber diese Vermutung nicht, im Gegenteil, es ist viel wahrscheinlicher, daß das Quecksilber direkt reduzierend wirkt und nicht durch Vermittlung von schwefliger Säure. Bei den ziemlich niedrigen Temperaturen, bei denen durch Einwirkung von Quecksilber auf Salpetrirschwefelsäure die blaue Säure glatt entsteht, läßt sich noch keine Spur von schwefliger Säure nachweisen. Um dies zu prüfen, brachte ich Quecksilber in konz. Schwefelsäure und leitete unter Schütteln Wasserstoff hindurch, der bei seinem Austritt durch ein mit Mercurinitrat getränktes Stück Filtrierpapier auf schweflige Säure geprüft wurde. Es konnte bei diesem Verfahren erst bei sehr viel höherer Temperatur, als hier in Betracht kommt, schweflige Säure nachgewiesen werden, während Spuren von schwefliger Säure oder schwefligsaurem Salz, absichtlich zugesetzt, sofort zu erkennen waren.

Auch durch Einleiten von Schwefeldioxyd in flüssiges Stickstofftrioxyd konnte ich die blaue Säure nicht erhalten, ebensowenig, wenn bei diesem Versuch etwas Wasser zugesetzt war. Erst nach einiger Zeit entstanden kleine Mengen der blauen Substanz, offenbar dadurch, daß sich allmählich Schwefelsäure gebildet hatte. Endlich möchte ich noch anführen, daß die blaue Säure besonders glatt entsteht, wenn man wässrige Ameisensäure als Reduktionsmittel verwendet, welche letztere bekanntlich von konz. Schwefelsäure schon bei sehr gelinder Wärme glatt in  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  gespalten wird. Dies ist vielleicht sogar das bequemste Mittel, um die Entstehung der blauen Säure zu demonstrieren. Man braucht nur etwas trockenes Natriumnitrit in einem Reagenzglas zu konz. Schwefelsäure zu geben, und ein wenig von der käuflichen wasserhaltigen Ameisensäure zuzusetzen, um sehr glatt die tiefblaue Lösung zu erhalten, welche dann durch Eintauchen in Kohlensäure-Acetonmischung alsbald intensiv rot wird.

Ich schließe aus dem Gesagten, daß schweflige Säure für die Entstehung der blauen Säure nicht erforderlich ist. Die schweflige Säure wirkt nur analog wie manches andere Reduktionsmittel. Die blaue Säure kann also nicht ein Derivat der schwefligen Säure sein. Dagegen ist Schwefelsäure zur Entstehung der blauen Säure durchaus erforderlich. Deshalb ist es auch zum mindesten sehr wahrscheinlich, wenn nicht sicher, daß das Molekül der blauen Säure Schwefelsäure enthalten muß.

Die Schwefelsäure darf bekanntlich gewisse Konzentrationsgrenzen nicht überschreiten. In einer sehr konz., z. B. 98%igen Schwefelsäure erfolgt die Reaktion erst auf Zusatz von etwas Wasser. Besonders deutlich zeigt sich dies u. a., wenn man wasserfreie Ameisensäure als Reduktionsmittel verwendet. Erst auf Zusatz von etwas Wasser erscheint die blaue Farbe. Wahrscheinlich tritt also auch Wasser in das Molekül ein.

Weiter ist für die Zusammensetzung und Konstitution der blauen Säure noch von Wichtigkeit

die Tatsache, daß durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit konz. Schwefelsäure die blaue Säure sich nicht gewinnen läßt. Wie schon in der ersten Mitteilung angeführt wurde, entsteht die blaue Säure aus Stickoxyd und konz. Schwefelsäure selbst bei sehr niedrigen Temperaturen nicht. Dieses Argument erhält jetzt offenbar noch ein verstärktes Gewicht infolge der oben beschriebenen Beobachtung, daß die blaue Säure gerade durch Abkühlung bedeutend beständiger wird, und geringe Mengen sich dadurch noch leicht erkennen lassen.

Nun zeigt speziell die Einwirkung des Quecksilbers und auch der Ameisensäure auf das in Schwefelsäure gelöste Nitrit, daß das Reduktionsmittel nicht am  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Molekül angreift, es muß vielmehr der an den Stickstoff gebundene Sauerstoff es sein, an welchem die Reduktion erfolgt. Die blaue Säure ist also jedenfalls eine Verbindung von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit einem Oxyd des Stickstoffes.

Besprechen wir an der Hand des vorstehenden Materials jetzt die Frage, welches Oxyd des Stickstoffes in der blauen Säure mit Schwefelsäure verbunden vorliegt, so ergibt sich, daß keines der bekannten Oxyde von Stickstoff und Sauerstoff hierfür in Betracht kommen kann. Denn die obere Grenze für das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff in der blauen Säure liegt jedenfalls unterhalb von  $\text{NO}_{1.5}$ , d. h. unterhalb des Verhältnisses von Stickstoff zu Sauerstoff in der salpetrigen Säure, weil ja erst durch Reduktion der letzteren die blaue Säure gebildet wird.

Andererseits muß die untere Grenze oberhalb des Verhältnisses  $\text{N} : \text{O} = 1 : 1$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$  liegen, weil durch Zusammenbringen von Schwefelsäure und Stickoxyd die blaue Säure nicht entstehen kann. Es ist also sehr unwahrscheinlich, daß diese untere Grenze  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$  den Oxydationszustand der blauen Säure selber repräsentieren sollte. Es muß hiernach eine Formel verworfen werden, welche in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NO}$  auflösbar ist, wie die von Raschig aufgestellte  $\text{H}_2\text{SNO}_5$ , einer Nitrosisulfosäure, ganz abgesehen davon, daß deren quantitative Basis nur die Stickoxydverbindung des Kupfersulfates ist (vgl. oben). Es ist zwar gezeigt worden, daß die blaue Lösung, welche man durch Einwirkung von Quecksilber auf nitriehaltige Schwefelsäure erhält, auch nach Abgießen vom Quecksilber noch weiter Stickoxyd entwickelt (Trautz). Nicht bekannt ist aber, und der Versuch ist jedenfalls nur schwer einwandfrei durchzuführen, ob diese Zersetzung auch nach Entfernung des überschüssigen Reduktionsmittels glatt auf nur Stickoxyd liefert, d. h. ob dann nicht noch  $\text{NO}_2$  in der Lösung zurückbleibt.

Wenn man alles im vorstehenden Gesagte zusammenfaßt, so kann man also von der blauen Säure nur folgendes sagen: Die blaue Säure ist wahrscheinlich eine Verbindung von Schwefelsäure mit einem Stickstoffoxyd, in welchem das Verhältnis zwischen Stickstoff und Sauerstoff zwischen  $1 : 1\frac{1}{2}$  und  $1 : 1$  liegt. Außerdem enthält die Verbindung wahrscheinlich noch  $\text{H}_2\text{O}$ . Auf jeden Fall handelt es sich also um eine komplizierte Verbindung, in welcher auf ein  $\text{NO}_2$  mehr als ein  $\text{NO}$  kommt, in welcher somit das Verhältnis zwischen  $\text{NO}$

und  $\text{NO}_2$  viel komplizierter ist als in  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Auch der auffallende Farbenwechsel, der bei starker Abkühlung eintritt, macht es wahrscheinlich, daß die Substanz eine komplizierte Zusammensetzung hat. Gerade auf diesem Gebiete ist ja, wie die Beispiele des Stickstofftrioxydes und Stickstofftetroxydes zeigen, ein starker Farbenwechsel Begleiter von Dissoziations- und Polymerisationserscheinungen.

Anhang: Über die Stickoxydverbindung des Kupfersulfats, Bemerkung zu Raschigs letzter Erwiderung<sup>3)</sup>. In meiner zweiten Mitteilung hatte ich gesagt: „..... daß Raschig einen wirklichen Beweis dafür, wieviel Stickoxyd das Kupfer zu binden vermag, eben nicht erbracht hat. Andernfalls hätte ich mir gewiß nicht die Mühe einer besonderen Untersuchung gemacht. Raschig hat den Dissoziationserscheinungen dieser leicht dissoziierenden Verbindungen durchaus nicht genügend Rechnung getragen. Er hat namentlich, von allem anderen abgesehen, das Kupfersulfat nur mit einem Molekül  $\text{NO}$  zusammengebracht, indem er 1 Mol. Salpetersäure bei Gegenwart von 1 Mol. Kupfersulfat in Schwefelsäure durch Quecksilber zu 1 Mol.  $\text{NO}$  reduzierte. Raschig hätte also auch dann nichts anderes wie 1  $\text{NO}$  auf 1  $\text{Cu}$  finden können, wenn — was er doch nicht wissen konnte — das Bindungsvermögen des Kupfersulfates größer wäre, wenn es z. B. 2 Mol.  $\text{NO}$  auf 1 Atom Metall betrüge, wie es beim Ferrisulfat der Fall ist. Tatsächlich ist denn auch von anderer Seite, solange nur Raschigs Arbeit über diesen Gegenstand bekannt war, eine Formel mit 2  $\text{NO}$  in Betracht gezogen worden.“ Dem stellt Raschig den folgenden Passus aus seiner Mitteilung von 1905 gegenüber: „Die erste (nämlich Vorfrage) lautete: Wieviel Kupfer ist nötig, um die Abspaltung von Stickoxyd beim Schütteln der Nitrosulfosäure mit Quecksilber gänzlich zu verhindern? Vergleichende Versuche, die im Nitrometer angestellt wurden, lehrten zunächst, daß die Kupfermenge direkt nicht im einfachen molekularen Verhältnis zur Menge der vorhandenen Nitrosulfosäure steht, sondern abhängig ist von der Konzentration der Schwefelsäure. Je verdünnter sie ist, desto mehr Kupfer muß man in die Lösung geben, um die Stickoxydbildung hintan zu halten. Nehme ich aber hochkonzentrierte Schwefelsäure (95%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), so stellt sich ein einfaches Verhältnis heraus: Ein Molekül  $\text{NO}_2\text{SO}_3\text{H}$  braucht genau 1 Atom  $\text{Cu}$ .“ Diese Sätze von Raschig waren mir natürlich bekannt, und ich hatte sie bei meiner Erwiderung im Sinne. Ich sehe mich deshalb auch nicht veranlaßt, meine frühere Bemerkung zurückzuziehen und anzuerkennen, daß meine Kritik von Raschigs Versuchen in diesem Punkte eine unberechtigte gewesen wäre. Dies soll im folgenden etwas näher ausgeführt werden.

Raschig hat bei seinen Versuchen mit der Stickoxydverbindung des Kupfersulfates den wirklichen Sinn der Erscheinungen nicht verstehen können, weil er durch seine falsche Theorie, daß es sich um ein Salz seiner vermeintlichen „Nitrosulfosäure“ handele, daran gehindert war. Er versteht eben deshalb auch jetzt nicht, daß, wenn er

zu einer kupferhaltigen Schwefelsäure Quecksilber und Salpetersäure gibt, dies dasselbe ist, wie wenn er von außen Stickoxyd in die Flüssigkeit einleitet oder sie mit  $\text{NO}$  schüttelt, oder er versteht wenigstens nicht, welche Konsequenzen sich hieraus für die Beweiskraft seiner Versuche ergeben. In Wirklichkeit verändert Raschig in dem Gleichgewicht  $\text{CuSO}_4 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4\text{NO}$  die Konzentration des Kupfers, aber nicht die des  $\text{NO}$ . Er löst mit anderen Worten nicht die Frage: Wieviel  $\text{NO}$  ist in der chemischen Verbindung von  $\text{NO}$  und  $\text{CuSO}_4$  auf 1  $\text{Cu}$  gebunden? sondern die andere: Wieviel  $\text{Cu}$  ist nötig, eine gegebene Menge  $\text{NO}$  vollständig zu binden? Dadurch entsteht denn auch die Erscheinung, daß bei den verdünnteren Schwefelsäuren „die Kupfermenge direkt nicht im einfachen molekularen Verhältnis zur vorhandenen Nitrosulfosäure steht.“ In allen diesen Fällen ist nämlich im Gleichgewicht die Menge des gebundenen  $\text{NO}$  auf das gesamte  $\text{Cu}$  berechnet stets kleiner als 1 Mol., einerlei, ob Raschig mehr oder weniger als 1  $\text{HNO}_3$  auf 1  $\text{Cu}$  zur Anwendung bringt. Denn von dem Punkte an, wo überhaupt nur etwas  $\text{NO}$  im Nitrometer über der Flüssigkeit steht, ist die weitere Vermehrung der angewandten  $\text{HNO}_3$  ganz belanglos, sie ist in Wirklichkeit keine Vermehrung des zur Anwendung gebrachten  $\text{NO}$ . Für den  $\text{NO}$ -Druck, d. h. für die Konzentration des Stickoxydes im System, von der das Gleichgewicht abhängt, ist es ganz gleichgültig, ob 1 oder 50 cem über der Flüssigkeit sich befinden. Hätte Raschig hier den  $\text{NO}$ -Druck erhöht, so würde er die Vergrößerung der  $\text{NO}$ -Bindung auch in den verdünnteren Säuren bemerkt haben. Für konz. Säuren hat dagegen Raschig richtig beobachtet, daß hier die Menge des auf 1  $\text{Cu}$  gebundenen  $\text{NO}$  größer ist. Mehr als 1  $\text{NO}$  hat aber Raschig auch hier nicht zur Reaktion gebracht, da aus dem gleichen Grunde wie oben dies nur durch eine Vermehrung des  $\text{NO}$ -Druckes, nicht durch Vermehrung der  $\text{HNO}_3$  möglich ist. Er hat zwar richtig beobachtet, daß 1  $\text{Cu}$  1  $\text{NO}$  festzuhalten vermag<sup>4)</sup>, nicht aber festgestellt, ob die Menge nicht bei Beachtung aller das Gleichgewicht beeinflussenden Faktoren noch größer sein kann, ob also das Auftreten eines einfachen molekularen Verhältnisses hier nicht bloß ein zufälliges ist, aus welchem man deshalb ebensowenig eine Formel für die Verbindung herleiten darf, wie aus dem komplizierteren Verhältnis bei verdünnteren Säuren. Diese Willkür in Raschigs Argumentation wird noch deutlicher, wenn man die obigen von ihm mir entgegen gehaltenen Sätze von 1905 im Zusammenhang liest<sup>5)</sup>. Es heißt dort nämlich im unmittelbar nächsten Satz: „Dieses Verhältnis wurde also bei den weiteren Versuchen zugrunde gelegt.“ Das heißt doch, bei den weiteren Versuchen wurde vorausgesetzt, was zu beweisen war. Tatsächlich ist denn auch bei den weiteren Versuchen mit konz. Schwefelsäure, welche durch

<sup>4)</sup> Bei R.s Verfahren wird übrigens auch das in der Flüssigkeit nur gelöste  $\text{NO}$  als gebunden mitgezählt.

<sup>5)</sup> Diese Z. 18, 1307—1308 (1905).

<sup>3)</sup> Diese Z. 24, 160 (1911).

die Art der Beschreibung als Hauptversuche erscheinen, nur von solchen Versuchen die Rede, bei welchen auf 1 Cu 1 Mol.  $\text{HNO}_3$  angewendet wurde. Raschig bringt hier in konz. Schwefelsäure 1  $\text{CuSO}_4$  mit 1 Mol.  $\text{HNO}_3$  und Quecksilber zusammen, konstatiert, daß sich beim Schütteln kein Gas entwickelt, holt dann 50 ccm aus der Flüssigkeit heraus und titriert dieselben mit Hilfe von Salpetersäure auf Entfärbung. Auf diese Titration legt Raschig für seinen Schluß auf die Zusammensetzung des Kupfersalzes besonderen Wert, denn er arbeitet, um die Ausführung zu ermöglichen, sogar ein besonderes Verfahren aus. In Wirklichkeit erfährt man aber durch dieses Titrieren gar nichts, es wird dadurch gar nichts weiter festgestellt, als daß eben in der Flüssigkeit so viel NO darin ist, als man hineingetan hat, was man aber schon daraus weiß, daß sich kein NO entwickelt hat.

Raschig hat eben, in falschen Voraussetzungen befangen, den wirklichen Sinn der Reaktionen, die er behandelt hat, nicht verstanden. Sobald nämlich erkannt ist, daß es sich hier nicht um ein Salz der blauen Säure („Nitrosulfosäure“), sondern um eine dissoziabale Stickoxydverbindung des Kupfersulfats handelt, müssen für die Ermittlung der Zusammensetzung, d. h. des Verhältnisses von NO zu Cu dieselben Gesichtspunkte maßgebend werden, wie bei den anderen Verbindungen des gleichen Typus. Nur dadurch wird dem Schluß auf die Zusammensetzung das Willkürliche genommen werden können. Eine solche systematische experimentelle Behandlung der Faktoren, welche das Gleichgewicht beeinflussen, ist aber in diesem wie in einer Reihe ähnlicher Fälle zum erstenmal von mir durchgeführt worden<sup>6)</sup>. Raschig konnte sie schon deshalb gar nicht ausführen, weil er eine Verbindung ganz anderer Art in Händen zu haben glaubte. Man kann aber Raschig gern die Konzession machen, daß er aus Versuchen, die an sich nicht ausreichend und nicht genügend beweiskräftig waren, einen Schluß auf die quantitativen Verhältnisse gezogen hat, der, wenngleich er nicht aus dem Bereich des Willkürlichen herausgerückt war, sich dennoch nachträglich bei der wirklichen Klarstellung der Verhältnisse als richtig herausgestellt hat. Eben diese Sachlage hatte mich auch veranlaßt, die dieses Kupfersalz betreffenden Versuche Raschigs in meiner ersten Mitteilung einer Kritik gar nicht zu unterwerfen und die Frage der Priorität nicht zu berühren, da dies für den Zweck jener Mitteilung nicht notwendig schien, und ich das experimentelle Geschick von Raschig durchaus nicht verkenne. Diese Kritik mußte aber natürlich erfolgen, als Raschig bei seiner Prioritätsreklamation mich seinerseits angriff.

## Über Nitroprodukte der höheren borislauer Erdölfractionen.

Von MICHAEL FREUND, Budapest.

(Eingeg. 21./8. 1912.)

Nach einem Patente von Edeleanu und Filiti<sup>1)</sup> kann man aus höheren, bei 270—380°

siedenden Erdölfractionen, deren spez. Gewichte zwischen 0,870—0,960 liegen, technisch verwertbare Nitroprodukte in guter Ausbeute erhalten (30—90%), wenn man die betreffenden Rohfractionen mit 1% konz. Schwefelsäure vorraffiniert und beim Nitrieren gewisse Maßregeln einhält.

Ich wollte versuchen, ob dieses Verfahren auch bei galizischen Erdölen vorteilhaft anwendbar sei, und habe die Halbprodukte der Schmierölfabrikation und andere rohe Ölproben eines Petroleums aus Borislau, die mir zur Verfügung standen, mit 1% konz. Schwefelsäure raffiniert, dann je 20 g vorsichtig in 60 g eines Gemisches (1:5) von Salpetersäure (spez. Gew. 1,492) und Schwefelsäure (spez. Gew. 1,836) tropfen gelassen und so gekühlt, daß die Temperatur nur bis 50° steigen konnte. Nach beendeter Reaktion wurde das Ganze in 4 l Wasser gegossen, die absitzenden Nitroprodukte mit sodahaltigem und dest. Wasser gut ausgewaschen und auf Tontellern getrocknet. Die so erhaltenen Nitroprodukte sind gelbe bis braunrote Pulver, die sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig lösen, die Lassaignesche Reaktion auf Stickstoff geben und erhitzt schon unter dem Schmelzpunkte zersetzt werden.

Folgende Tabelle gibt die Ausbeute in Prozenten der angewandten Ölmenge und die Eigenschaften der nitrierten Ölproben an.

Alle Fractionen waren entparaffiniert oder schon ursprünglich paraffinfrei, und zwar die Proben I—V: Ölfractionen, VI: Ölkonzentrat, VII—IX: Produkte des Crackingprozesses.

	sp. Gew. 20°/4°	Viscosität	Flammpunkt (offen)	Gefrierpunkt	Nitroprodukte (lufttrocken)
I.	0,858	1,1° E. bei 50°	90°	—22°	5,8
II.	0,880	1,2° E. bei 50°	143°	—20°	6,5%
III.	0,900	3,0° E. bei 50°	180°	+ 7°	8,0%
IV.	0,908	4,0° E. bei 50°	160°	+ 8°	10,0%
V.	0,910	4,2° E. bei 50°	169°	+ 12°	17,5%
VI.	0,940	6,9° E. bei 50°	205°	+ 10°	48,8%
VII.	0,859	1,1° E. bei 20°	—	—	1,0%
VIII.	0,893	3,8° E. bei 20°	125°	+ 1,6°	20,6%
IX.	0,970	—	—	—	20,5%

Es ist ersichtlich, daß unter denselben Bedingungen die Ölfractionen mit steigendem spez. Gew. immer mehr Nitroprodukte liefern, und das Konzentrat VI die beste Ausbeute gibt. Das ist auch selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in den Erdölfractionen mit dem spez. Gew. zunimmt. Auch scheinen die nitrierten Kohlenwasserstoffe einen stark ungesättigten Charakter zu haben, denn die Elementaranalyse des Körpers von Probe VI ergab C = 68,15%, H = 8,73%, N = 6,80%, O = 16,16 Prozent. Der Formel  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}_2$  entspräche C = 67,69%, H = 8,72%, N = 7,17%, O = 16,41 Prozent, da aber nach Norm<sup>2)</sup> das mittlere Molekulargewicht der Schmieröle zwischen 330—400 liegt, muß man das Doppelte nehmen, und so sind die erhaltenen Körper wahrscheinlich Dinitroderivate.

Nach dem erwähnten Patente soll die Tempe-

<sup>6)</sup> Vgl. die Literaturzitate in der I. Mitteilung.

<sup>1)</sup> D. R. P. 154 054.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 1907, 211.