

die Art der Beschreibung als Hauptversuche erscheinen, nur von solchen Versuchen die Rede, bei welchen auf 1 Cu 1 Mol. HNO_3 angewendet wurde. Raschig bringt hier in konz. Schwefelsäure 1 CuSO_4 mit 1 Mol. 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 dissoziabile 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 worden⁶⁾. 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 Filiti¹⁾ 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 Norm²⁾ 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-

⁶⁾ Vgl. die Literaturzitate in der I. Mitteilung.

¹⁾ D. R. P. 154 054.

²⁾ Chem.-Ztg. 1907, 211.

ratur während der Nitrierung 80° nicht überschreiten; meine Versuche ergaben die besten Resultate bei 40°, und zwar 60%. Die folgende Tabelle zeigt, wie sehr die Ausbeute an Nitroprodukten von der Nitrierungstemperatur abhängig ist:

Temperatur	20°	40°	50°	60°	70°
Nitrokörper von Öl-					
probe VI.	20%	60%	43%	12%	9%

Der Stickstoffgehalt, nach Dumas bestimmt, schwankte zwischen 6,8—8,5%. Aus diesen Nitroprodukten kann man, mit Alkalien erhitzt³⁾, braune, substantive Farbstoffe, sowie mit Schwefel und Alkalien⁴⁾ braune bis braunviolette Schwefelfarbstoffe herstellen. [A. 57.]

Waschflasche mit Mischdüse.

(D. R. G. M.)

Von Dipl.-Ing. FRITZ FRIEDRICHS.

(Eingeg. 22./4. 1912.)

Die nebenstehend abgebildete Waschflasche unterscheidet sich von den jetzt üblichen durch das größere Fassungsvermögen für Absorptionsflüssigkeit, die in dem Einleitungsrohr eingeschmolzene Düse und die über letzterer befindliche Glocke (Fig. 1).

Das Gas tritt wie bei den meisten Waschflaschen ein, kann aber, da die Düse infolge ihrer Capillarität mit Flüssigkeit gefüllt ist, nicht sofort entweichen. — Der Druck steigt dann um einige Millimeter, bis das Gas die Capillarität überwindet und die die Düse verschließende Flüssigkeit mit ziemlichem Gewalt in die übergeschmolzene Glocke schleudert (s. Fig. 2). Das Gas, welches nunmehr freie Bahn hat, tritt aus dem Einleitungsrohr in die Glocke bis das Flüssigkeitsniveau wieder die Düse erreicht hat und den Capillarverschluß erneuert. — Das Spiel beginnt dann von neuem. Da das Ein-

leitungsrohr bis zum Boden der Flasche reicht, also die in die Düse gelangende Flüssigkeit der untersten Schicht entnommen und in die Glocke befördert wird, so ist eine stetige Zirkulation des Absorbent gewährleistet. Die aus der Düse herausgeschleuderte Flüssigkeit trifft die Wand der Glocke und befeuchtet dieselbe. Gegen diese stets mit frischer Lösung befeuchtete Wand wird dann das Gas geblasen, wodurch eine vorzügliche Absorption erreicht wird. Da die Glocke am oberen Ende nur eine kleine Öffnung besitzt, so ist das Gas gezwungen, bis zum Eintritt des nächsten Gasquantums zu verweilen, wobei sich die durch das Einspritzen verstäubte Absorptionsflüssigkeit absetzt. Durch diese Öffnung tritt dann das Gas wieder in feinen Bläschen durch eine Schicht Absorptionsflüssigkeit in den äußeren Gasraum der Waschflasche, von wo es zur Gebrauchsstelle abgeleitet werden kann.

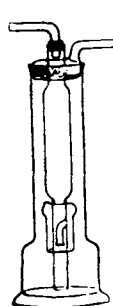


Fig. 1.

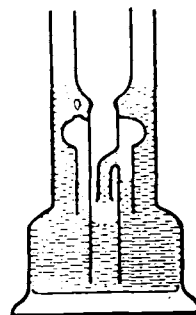


Fig. 2.

tums zu verweilen, wobei sich die durch das Einspritzen verstäubte Absorptionsflüssigkeit absetzt. Durch diese Öffnung tritt dann das Gas wieder in feinen Bläschen durch eine Schicht Absorptionsflüssigkeit in den äußeren Gasraum der Waschflasche, von wo es zur Gebrauchsstelle abgeleitet werden kann.

Die Hauptvorteile dieser neuen Waschflasche sind: Bei vorzüglicher Absorptionswirkung einfache und wenig zerbrechliche Konstruktion, geringer Widerstand und die Möglichkeit, große Flüssigkeitsmengen zu verwenden, ohne den Druck zu erhöhen oder die Flüssigkeit ungenügend auszunutzen.

Diese Waschflasche wird geliefert von der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach i. Th.

[Cornell University Ithaca, N. Y. [A. 87.]

Wirtschaftlich-gewerblicher Teil.

Jahresberichte der Industrie und des Handels.

Der Außenhandel Brasiliens 1911. Nach einer vom Handelsstatistischen Amte in Rio de Janeiro veröffentlichten Übersicht über den Außenhandel Brasiliens stellte sich der Wert der Waren einfuhr im Jahre 1911 auf 793 361 564 Milreis Papier gleich 52 798 016 Pfd. Sterl. gegen 713 863 143 Milreis Papier = 47 871 974 Pfd. Sterl. im Jahre 1910, der Wert der Wareneinfuhr 1911 auf 1 003 924 736 Milreis Papier = 66 838 892 Pfd. Sterl. gegen 939 413 449 Milreis Papier = 63 091 547 Pfd. Sterl. im Vorjahre. In den hauptsächlichsten Warengruppen sind in den Jahren 1911 (und 1910) folgende Ausfuhrwerte in 1000 Milreis Papier zu verzeichnen: Baumwolle 14 704 (13 455), Zucker 6132 (10 605), Kautschuk 226 395 (376 971), Kakao

606 528 (385 493), Leder 27 014 (26 142), Herva Mate 29 785 (29 016). Sf. [K. 478.]

Der Außenhandel Javas und Madoeras 1911. Der Außenhandel Javas und Madoeras in den hier interessierenden wichtigeren Handelsartikeln während des Jahres 1911 gestaltete sich nach einer vorläufigen Aufstellung des Hoofdbureau van den Dienst der Inen Uitvoerrechten en Accijnzen, wie folgt (die Zahlen für 1910 sind in Klammern beigefügt):

Einfuhr: Flaschenbier (Stout) 3130 (2700) Hektoliter, desgleichen, anderes 17 290 (16 690) hl, Faßbier 2620 (2470) hl, Margarine 145 (131) t, Zement 377 000 (351 000) Faß, Kognak, abgezogen, 3530 (3950) hl, Eisen in Stäben und Bündeln 2 064 000 (2 226 000) Gulden, Rotkupfer in Blechen 427 (385) t, Messing in Blechen 144 (135) t, Messingdraht 47 (53) t, Streichhölzer, gewöhnliche, europäische 1 501 000 (1 708 000) Gros Schachteln, dgl.,