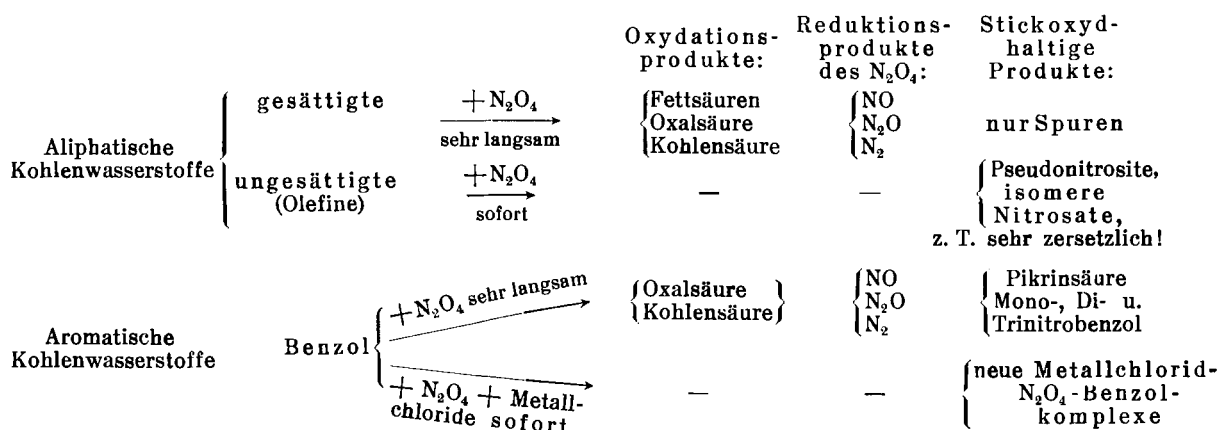


Die Metallsalze des Dinitrokresols sind bekanntlich sehr explosiv. Auch schon die Natriumsalze

Folgendes Schema gibt die Reaktionsverhältnisse der verschiedenen Kohlenwasserstoffe gegenüber N_2O_4 wieder:



können zur Explosion führen, und ich vermute, daß Explosionen, die in Nitrotoluolfabriken vorgekommen sind, mit auf diese Produkte zurückzuführen sind. Sie bilden sich, wenn auch in bedeutend geringeren Mengen, schon bei der Mononitrierung des Toluols. Man erhält hierbei außer o-, p- und m-Nitrotoluol Nebenprodukte in Mengen bis zu etwa 2% von der Gesamtausbeute. Darunter befinden sich: Dinitrotoluol etwa zu 25%, fernerhin geringe Mengen Nitrobenzoesäure, die durch Oxydation entstanden ist, und vor allem Mono- und Dinitrokresole. Beim Waschen mit Natronlauge gehen diese letzteren in Lösung und werden so den Nitriergemischen entzogen. Ich kenne einen Fall aus der Technik, bei dem die Rückstände dieser Waschlauge, die versehentlich zur Trockne eingedampft wurde, durch Überhitzung an den Dampfschlangen explodierten.

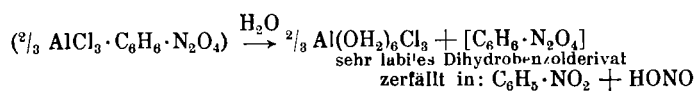
Ich habe nun gefunden, daß man auch an Benzol in ganz ähnlicher Weise wie an ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe Stickstofftetroxyd addieren kann, wenn man dem Benzol einen Katalysator zusetzt, der das Benzol ungesättigt macht. Man erhält dann Einwirkungsprodukte, die zusammengesetzt sind entsprechend der Formel:



Auch mit Eisenchlorid ist diese Reaktion durchführbar; hier ist die Zusammensetzung:

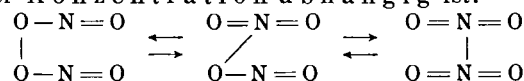


Das Eisenchlorid wirkt quantitativ etwas günstiger, aber etwas träger. Das Wesentlichste dieser neuen Additionsverbindungen, die man als eine Art aromatischer Nitrosate auffassen kann, ist ihre Beständigkeit. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 100° noch nicht, zerfallen dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man mit Hilfe von Wasser die Nebenvalenzwirkung des Aluminiumchlorids oder Eisenchlorids aufhebt. Es bilden sich dann sehr labile Zwischenprodukte, Dihydrobenzolderivate, (s. folgende Formeln):

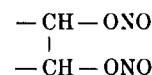


die auch bei starker Kühlung nicht zu fassen sind, sondern zerfallen in Nitrobenzol und salpetrige Säure. Eine eingehendere Beschreibung dieses Verfahrens befindet sich im Druck für die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Die verschiedenartige Addition des Stickstofftetroxyds zwingt zu der Auffassung, daß das Stickstofftetroxyd in dreiverschiedenen Formen vorhanden ist, die in einem bestimmten Gleichgewicht zueinander stehen, welches von der Temperatur und wohl auch von der Konzentration abhängig ist:



Andererseits kann man auch annehmen, daß das dissoziierte NO_2 je nach der Temperatur sich mehr mit dem N- oder einem O-Atom an den ungesättigten Kohlenstoff bindet. Die erste Form scheint zwar bei gewöhnlicher Temperatur nur in sehr untermordneter Menge vorhanden zu sein, aber am aktivsten zu sein. Auf diese Form wäre dann die Bildung der sehr gefährlichen Nebenprodukte bei Nitriervorgängen zurückzuführen, während sie bei der Addition an aliphatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Bildung von ortho-Dinitriten der Formel:



zu sehr gefährlichen Selbstzersetzungen Veranlassung geben kann.

Herrn Dipl.-Ing. E. v. Bojan, der die Druckversuche durchführte, danke ich auch hierdurch für seine ausgezeichnete Mitarbeit. [A. 233.]

Über die Löslichkeit von Nickel in kohlen-säurehaltigem Wasser.

Von Dr. RUDOLF ROBL.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.

(Eingeg. 31./7. 1924.)

Es ist bekannt, daß Eisen von kohlen-säurehaltigem Wasser stark angegriffen wird. Über das Verhalten des Nickels gegen diese Säure ist bisher nichts veröffentlicht worden. Mit Rücksicht auf die Verwendung von Nickelgeräten im Haushalt interessierte es mich, den Einfluß von kohlen-säurehaltigem Wasser auf dieses dem Eisen so nahestehende Element festzustellen.

Nickel ist zwar gegen Alkalien sehr widerstandsfähig, wird aber von Säuren im allgemeinen sehr leicht angegriffen¹⁾. Den Einfluß verschiedener organischer Säuren wie Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure hat A. Rohde²⁾ untersucht, und er hat gefunden, daß von allen diesen Säuren Nickel

¹⁾ L. L'Hôte, Ann. chim. analyt. appl. 10, 253 [1905].

²⁾ A. Rohde, Archiv f. Hygiene 9, 331 [1889].

gelöst wird, wenn es mit 2–4%igen Lösungen dieser Säuren in Berührung kommt. Läßt man dagegen organische Säuren im Dampfzustande auf fein verteiltes Nickel einwirken, so bildet das Nickel keine Salze, sondern bewirkt eine Zersetzung der betreffenden Säuren³⁾. So gibt Ameisensäure bei 100° Kohlensäure und Wasserstoff; Essigsäure bei 300° Kohlensäure und Methan; Propionsäure bei 250° Propionaldehyd, der sich weiter zu Kohlenoxyd und Äthan zersetzt, wobei das CO in CO₂ und freien Kohlenstoff verwandelt wird. Buttersäure liefert bei 330° Methan, Äthan und Wasserstoff. W. van Rijn⁴⁾ hat festgestellt, daß Wasser bei Zimmertemperatur nicht einwirkt. Im glühenden Zustande allerdings macht Nickel aus Wasser Wasserstoff frei und bedeckt sich mit einer Schicht von feinkristallisiertem, hellolivgrünem Nickeloxyd (NiO⁵⁾). Schönbein⁶⁾ fand, daß Nickel sich mit einer grünlichen Schicht überzieht, wenn es längere Zeit mit Wasser und Luft in Berührung ist. In neuerer Zeit beobachteten M. Traube-Mengarini und A. Scala⁷⁾, daß aus einer Nickelschale von 15 cm Durchmesser innerhalb von zwei Monaten durch Wasser, welches sich in der Schale befand, 0,01967 g Nickel gelöst wurde.

Bei allen diesen Untersuchungen findet sich nirgends ein Hinweis, daß die im Wasser enthaltene Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hat. Meine nun folgenden Versuche zeigen deutlich die geringe Widerstandsfähigkeit des Nickels gegen kohlensäurehaltiges Wasser.

Zu den Versuchen wurde technisch reines Nickelblech benutzt, dessen Analyse folgende Werte ergab: Ni 99,0 %, Fe 0,8 % und Cu 0,4 %.

Von einer größeren Zahl von Versuchen seien die folgenden mitgeteilt:

1. 16,3080 g Nickelblech, das in etwa 1 qcm große Stücke zerschnitten war, wurde mit 500 ccm destilliertem Wasser, welches vorher mit Kohlensäure gesättigt war, stehengelassen. Schon nach zwei Tagen konnte man in der über den Nickelstücken befindlichen Flüssigkeit Nickel mit Diazetyldioxim nachweisen. Nach 13 Tagen wurde eine Gewichtsabnahme der Nickelstücke von 0,0546 g festgestellt. Aus der Lösung konnte beim Einengen ein grünlichgelber, amorpher Stoff — 0,08 g — isoliert werden. Dieser gab beim Erhitzen im Glühröhrchen einen deutlichen Beschlag von Wasser am oberen Teil des Röhrchens. Ein in das Röhrchen gehaltener Kalkwassertropfen trübte sich stark. Bei dem Erhitzen war die anfangs grünlichgelbe Substanz schwarz geworden. Dieser Rückstand löste sich in Salpetersäure und gab mit Diazetyldioxim Nickelreaktion. Der erhaltene grünlichgelbe Stoff ist somit als wasserhaltiges Nickelcarbonat identifiziert. Den Einfluß von gewöhnlichem destillierten Wasser zeigt der Versuch 2.

2. 15,2301 g Nickelblech wurden in einer Stöpselflasche der Einwirkung von 500 ccm gewöhnlichem destillierten Wasser ausgesetzt. In den ersten Tagen war keine Nickelreaktion wahrzunehmen. Aber nach 14 Tagen zeigte eine Probe der über den Nickelstücken befindlichen Flüssigkeit eine, wenn auch schwache, so doch deutliche Rosafärbung beim Zugeben von Diazetyldioximlösung. Nach 20 Tagen hatten die Nickelstücke 0,0020 g an Gewicht verloren. Bei einem anderen, unter denselben Bedingungen angestellten Versuche verloren 11,3488 g Nickelblech innerhalb 14 Tagen 0,0017 g an Gewicht.

³⁾ A. Mailhe, Ch.-Ztg. 33, 242.

⁴⁾ W. van Rijn, Chemisch Weekblad 5, 1 [1908].

⁵⁾ Reynault, Ann. Chim. et Phys. 62, 352 [1836].

⁶⁾ C. F. Schönbein, J. pr. Chem. 93, 55 [1864].

⁷⁾ M. Traube-Mengarini u. A. Scala, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 10, 113 [1912].

Es lag die Vermutung nahe, daß in diesem Falle die geringe, im destillierten Wasser gelöste Menge Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hatte. Um dies einwandfrei festzustellen, machte ich den Versuch 3, bei dem das destillierte Wasser, das mit dem Nickel in Berührung kam, von Kohlensäure völlig befreit wurde.

3. Gewöhnliches destilliertes Wasser wurde aus einem Destillierkolben über gebranntem Kalk in eine Pulverflasche von 500 ccm Inhalt, die mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen war, destilliert. Durch die eine Bohrung führte das Destillierrohr, in der anderen Bohrung war ein Rohr mit Natronkalk eingepaßt. Vor Beginn der Destillation wurden 16,5361 g Nickelblechstücke in die Pulverflasche eingewogen. Sobald die Flasche mit Wasser gefüllt war, wurde die Öffnung des Stopfens, durch welche der Kühler gegangen war, mit einem passenden Glasstabe fest verschlossen. Nach 14 Tagen wurde die über den Nickelstücken befindliche Flüssigkeit mit Diazetyldioxim geprüft. Nickel konnte nicht nachgewiesen werden. Auch das Gewicht der Nickelstücke hatte sich nicht verändert. Die Wägung ergab 16,5360 g. Die Nickelstücke hatten ihren ursprünglichen Glanz behalten, während sie bei den anderen Versuchen mehr oder weniger angeätzt wurden. Das völlig von Kohlensäure befreite Wasser hatte also auf das Nickel nicht lösend gewirkt.

Zusammenfassung.

Die angestellten Versuche beweisen, daß Nickel ebenso wie Eisen von kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von wasserhaltigem Nickelcarbonat recht erheblich angegriffen wird. Diese Tatsache verdient im Zusammenhange mit der Giftigkeit der Nickelsalze insofern einige Beachtung, als gerade sehr viele Haushaltsgegenstände aus Reinnickel hergestellt werden. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß wohl auch bei der oben angeführten Schönbeinschen Beobachtung als auch bei dem Befunde der italienischen Forscher die im Wasser vorhandene Kohlensäure die Lösung des Nickels bewirkt hatte. [A. 182.]

Über die quantitative Trennung der in Fetten vorkommenden festen gesättigten von den flüssigen Fettsäuren.

Von AD. GRÜN.

(Eingeg. 13./11. 1924.)

In der unter diesem Titel mitgeteilten Untersuchung¹⁾ über die Ausgestaltung der Methode von Meigen und Neuberger zur Trennung fester und flüssiger Fettsäuren, nehmen Holdes, Selim und Bleyberg auch auf ein von mir und Jancko ausgearbeitetes Verfahren²⁾ Bezug. Die genannten Autoren haben aber übersehen, daß dieses Verfahren, die sogenannte Bromestermethode (Überführung der Fettsäuren oder Fette in ihre Ester, Bromierung und hierauf Trennung der bromfreien Ester einerseits und der Bromderivate andererseits durch fraktionierte Destillation), gar nicht zur Trennung der festen von den flüssigen Säuren bestimmt ist, sondern ausschließlich die Trennung der gesättigten von den ungesättigten Säuren bezweckt. Es käme deshalb auch gar nicht in Betracht, wenn die Bromestermethode umständlicher oder schwieriger wäre als die Methoden von Twitchell, Meigen und anderen, sie ist ja kein Ersatz, sondern eine notwendige Ergänzung dieser Methoden, mit denen man bloß feste Säuren von flüssigen trennen kann, aber

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 885 [1924].

²⁾ Z. D. Öl- u. Fettind. 41, 553 [1921].