

## Gedenkt der Hilfskasse des Vereins deutscher Chemiker!

Groß ist die Not bei vielen unserer Standesgenossen, die infolge Krankheit oder Ungunst des Stellenmarktes längere Zeit, oft Jahre, ohne Verdienst sind. Auch Hinterbliebene unserer Mitglieder, die sich oft in größter Not befinden, und deren erworbenes oder ererbtes Vermögen durch die Inflation wertlos geworden ist, müssen wir unterstützen. Es sind Frauen darunter, die bessere Zeiten gesehen haben, und die jetzt hart um ihre tägliche Existenz und die ihrer Kinder ringen müssen. Sie alle wenden sich an die Hilfskasse. Dabei verschlechtern sich die Aussichten auf Anstellung, besonders bei den älteren Chemikern, infolge der katastrophalen Überfüllung unseres Berufes von Monat zu Monat.

In vielen Fällen muß die Hilfskasse beispringen, wenn sie wenigstens der schlimmsten Not steuern will.

Um dies zu können, bedarf die Hilfskasse der Unterstützung nötiger denn je. Denn das ehemals beträchtliche Vermögen der Hilfskasse ist in der Inflationszeit völlig verloren gegangen. Die Mittel, die ihr im letzten Jahre durch freiwillige Spenden zugeflossen sind, sind infolge der überaus großen Inanspruchnahme schon seit Monaten aufgebraucht. Der Verein muß zurzeit die notwendigen Unterstützungen aus seinen laufenden Einnahmen vorstrecken, wenn er dringendste Not nicht abweisen will. Wenn die Hilfskasse ihren Aufgaben weiterhin gerecht werden soll, bedarf sie reichlicher Zuwendungen. 20 000 Mark werden nach vorsichtiger Schätzung erforderlich sein, um wieder einigermaßen wirtschaften zu können und dringende Ansprüche zu decken.

Darum ergeht der Ruf insbesondere an die Firmen der chemischen Industrie, dann aber auch an unsere persönlichen Mitglieder:

## Gedenkt der Hilfskasse!

Unterstützt sie mit Mitteln, damit sie ihrer hohen sozialen Aufgabe gerecht werden kann. Kleinere Beträge werden zweckmäßig gleichzeitig mit dem jetzt fälligen Mitgliedsbeitrag (vgl. die Ankündigung auf der ersten Umschlagseite dieses Heftes) auf Postscheckkonto 12 650 Leipzig des Vereins deutscher Chemiker eingezahlt, größere Beträge können auch auf das Konto des Vereins bei der Dresdner Bank in Leipzig, Depositenkasse C, Reudnitz, überwiesen werden.

Für jede Zuwendung sind wir dankbar.

Das Kuratorium der Hilfskasse  
Raschig, Klages, Wimmer.

Die Geschäftsführung des Vereins deutscher Chemiker  
Scharf.

Untersuchungen mit Stickstofftetroxyd<sup>1)</sup>.

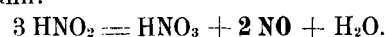
Von Prof. Dr. ALFRED SCHAARSCHMIDT.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule  
zu Berlin.

(Eingeg. 19./10. 1924.)

Die neuen Verfahren zur Herstellung von Salpetersäure liefern zunächst Stickoxyde, die erst durch langwierige Oxydations- und Absorptionsprozesse in Salpetersäure übergeführt werden müssen. Bei den Luftverbrennungsverfahren und auch bei der katalytischen Oxydation des Ammoniaks kann das primär entstandene Stickoxyd leicht in Stickstoffdioxid oder Stickstofftetroxyd übergeführt werden. Bei der Ammoniakverbrennung ist es dabei nur nötig, das Oxydationswasser aus den Verbrennungsgasen vor Bildung der Stickstoffdioxidstufe herauszukondensieren. Diese Verfahren können also in Zukunft beliebige Mengen von Stickstoffdioxid oder Stickstofftetroxyd liefern. Andererseits stehen Kohlenwasserstoffe, zumal aliphatische, in unbegrenzten Mengen zur Verfügung. Diese Tatsachen veranlassen mich, die Verwendung des Stickstofftetroxyds für Oxydations- und Nitrierzwecke zu untersuchen. Die Versuche besitzen daneben auch ein erhebliches Interesse für die Beurteilung der Vorgänge vor der Explosionskatastrophe in Bodio, wo bekanntlich im Tiefkühlsystem ein Gemisch von Benzin und Stickstofftetroxyd entstanden war.

Mit H. Hofmeier und F. Lamprecht konnte ich feststellen, daß die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe außerordentlich widerstandsfähig gegen Stickstofftetroxyd sind. In der Kälte werden sie erst bei wochenlangem Stehen in nennenswerten Mengen angegriffen unter Oxydation. Die Angreifbarkeit ist offenbar am schwächsten bei den geraden Ketten und nimmt zu bei ungeraden Ketten. Schwerbenzin wurde etwas leichter als Normalbenzin angegriffen, und flüssiges Paraffin wieder etwas leichter als Schwerbenzin. Es bilden sich Fettsäuren, die dann weiter abgebaut werden bis zu Oxalsäure und Kohlensäure. Es wurde weiter beobachtet, daß die primär entstandenen Einwirkungsprodukte leichter weiter verändert werden als das Ausgangsmaterial. Es werden also jeweils nur geringe Mengen Paraffin bis zur Oxal- oder Kohlensäure oxydiert, ehe neues Paraffin angegriffen wird. Stickoxydhaltige Produkte entstehen hier nur in verschwindender Menge. Infolge der Bildung von Wasser bei diesen Oxydationsprozessen bilden sich mit dem noch vorhandenen Stickstofftetroxyd Salpetersäure und salpetrige Säure, die entweder durch Stickstofftetroxyd zu Salpetersäure oxydiert wird oder bei fortgeschrittener Oxydation sich nach der bekannten Formel zersetzen kann:



Das Stickstofftetroxyd bildet bei diesen Oxydationsprozessen Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff. Ist die Stickstofftrioxydstufe erreicht, so geht die Reduktion offenbar bis zum Stickstoff, da Stickoxydul in den aufgefundenen Gasen nur in Spuren nach-

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf der Schweiz. Naturforschenden Ges. in Luzern am 3. 10. 1924.

weisbar war. Es ist bemerkenswert, daß diese Oxydationsreaktion das Stickstofftetroxyd bis zu Stickstoff herunterreduziert, trotz der Gegenwart von überschüssigem Stickstofftetroxyd. Auch Salpetersäure selbst wird bei Oxydationsprozessen bis auf Stickoxydul und Stickstoff reduziert, und dies ist der Grund, weshalb Versuche gescheitert sind, mit Hilfe von Salpetersäure bzw. Stickoxyd katalytische Oxydationsreaktionen durchzuführen, Beobachtungen, die H. Reisenegger<sup>2)</sup> bereits in der Technik gemacht hat.

Infolge der Bildung bedeutender Mengen von gasförmigen Reduktionsprodukten des Stickstofftetroxyds

tritt bald eine wesentliche Volumenabnahme ein. Fernerhin trennt sich die Masse nach einigen Tagen in zwei Schichten, wodurch der an sich überaus langsam verlaufende Oxydationsprozeß nahezu zum Stillstand kommt. Während sich flüssiges Paraffin in Stickstofftetroxyd mit einem geringen Anteil löst, erhält man klare Lösungen von Schwerbenzin und Normalbenzin in dem Stickstofftetroxyd, aber auch diese Lösungen entmischen sich bereits nach einigen Tagen, die Schwerbenzinlösung zuerst. Folgende Tabellen geben Aufschluß über die Reaktionsverhältnisse:

### 1. Stickstofftetroxyd und Normal- oder Schwerbenzin.

Versuch Nr.	Versuchsdauer Tage	angew. Mengen in Gramm		bei Abbruch des Versuchs vorhandene Menge	Auskristallisiertes in Gramm	Neutrale Produkte		Saure Produkte	
		Benzin	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>			Destillat	Rückstand	Destillat	Rückstand
1.	49	100	300		1,5				
2.	59	77	225 tech.	95	2,7	von 60—95° 4,8	3,8	55—110° 7	7,9
3.	78	75	225		2,85	von 50—98° 12,2	2		
3 a.	30	12,2	36	35	nichts auskristallisiert	nicht feststellbar	Spur		1
4.	46	Schwerbenzin 50	150	82	1,75	von 50—100° 2,5 von 100—150° 7,5	7	50—100° 2,75	6,7

### 2. Stickstofftetroxyd und flüssiges Paraffin.

Versuch Nr.	Versuchsdauer Tage	angew. Mengen in Gramm		Ausbeuten an neutralen Produkten		Ausbeute an sauren Produkten				Gesamtausbeute	
		Paraffin	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	g	% <sup>*)</sup>	wasserunlös.		wasserlös.		g	% <sup>*)</sup>
1.	10	7,5	7,5	3,5	46,5	3,7	49,3	1,0	13,3	8,2	109
2.	31	48	150	18,6	38,7	28	58,4	mit den wasserunlös. Produkten zusammen bestimmt		46,6	97
3.	48	50	150	ca. 13	ca. 26	26,8	53,5	mit den wasserunlös. Produkten zusammen bestimmt			
4.	58	25	75	21,9	87	13,2	52	mit den wasserunlös. Produkten zusammen bestimmt		35,1	139

\*) Auf das angewandte Paraffin bezogen.

### Stickstofftetroxyd und Normalbenzin bzw. Schwerbenzin bei gewöhnlicher Temperatur.

Für die Versuche wurde reines und technisches Stickstofftetroxyd verwandt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Chlorcalciumröhren vor Feuchtigkeit geschützt. Es trat stets eine glatte Lösung des Stickstofftetroxyds in Benzin ein. Bei Abbruch der Versuche waren jeweils zwei Schichten vorhanden, eine obere mehr oder weniger rotbraun gefärbte und eine untere olivfarbene. Ferner hatten sich meist gut ausgebildete Kristalle gebildet, die sich in Wasser mit knisterndem Geräusch lösten und aus Oxalsäure bestanden. Auch nach dem Eingießen in überschüssige Natronlauge bleiben die Schichten bestehen.

Die neutralen Destillationsprodukte bestehen in der Hauptsache aus unverändertem Benzin. Der neutrale Rückstand bestand aus hellbraunen dünnen Flüssigkeiten von mentholartigem Geruch und erleidet bei 100° Zersetzung unter Bildung weißer Nebel und Spuren nitroser Gase.

Die sauren Destillate bestanden aus einer geringen Menge einer hellsmaragdgrünen und etwas mehr einer farblosen Flüssigkeit. Bei 100° begannen sich die Rückstände unter Schwarzfärbung zu zersetzen. Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt trat Esterbildung ein. In den sauren wasserlöslichen mit Wasserdampf destillierten Anteilen konnte Cyanwasser-

stoff nachgewiesen werden, ferner reduzierte diese Lösung Kaliumpermanganat.

### Stickstofftetroxyd und Schwerbenzin in der Kälte.

Schwerbenzin wurde stärker angegriffen als Normalbenzin, die Umwandlungsprodukte verhalten sich ähnlich wie die mit Normalbenzin erhaltenen.

### Stickstofftetroxyd und flüssiges Paraffin.

Mit flüssigem Paraffin tritt trotz heftigen Schüttelns keine Mischung ein, das Paraffin färbte sich nur schwach gelblich, schien also nur eine geringe Menge Stickstofftetroxyd aufgenommen zu haben. Nach Abbruch der Versuche waren hier die zwei getrennten Schichten noch zu bemerken. Diese verschwanden jedoch nach Zugabe überschüssiger Lauge, wobei sich eine homogene kakaobraune Emulsion bildete.

In einigen Fällen wurde in der mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung Wasserunlösliches und Wasserlösliches, soweit es durch Ausschütteln in Äther übergang, gemeinsam bestimmt.

Die neutralen Produkte sind dickflüssige braune Öle. Beim Erhitzen trat teilweise Zersetzung unter Schwarzfärbung und Bildung weißer Nebel ein. Geruch nach verbranntem Paraffin.

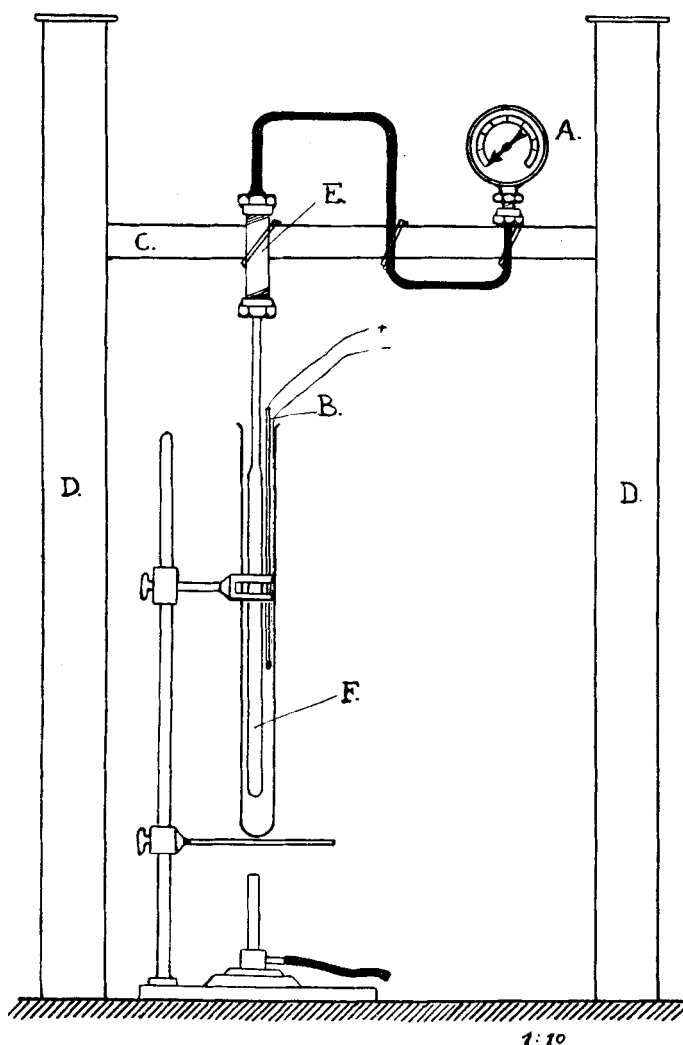
Die sauren Produkte waren äußerst zähe, rotbraune Massen, die nach Fettsäuren rochen. Bei Versuch 1 wurde 1 g eines wasserlöslichen dünnflüssigen Körpers abgetrennt, der den Geruch der niederen Fettsäuren zeigte und sich bei 80° unter Bildung nitroser Gase zersetzte. Die sauren Produkte gaben beim Er-

<sup>2)</sup> Nach einer Privatmitteilung, die ich Herrn Prof. Dr. H. Reisenegger verdanke.

wärmen mit Alkohol und Schwefelsäure Ester. Eine Stickstoffbestimmung in den sauren Bestandteilen, die bei einem Versuch ausgeführt wurde, ergab 3,6 % N, d. h. auf die Menge des angewandten Paraffins bezogen nur etwa 1,8 % N. Nach viertelstündigem Kochen mit alkoholischer Kalilauge fiel die Ferrosulfatprobe negativ aus. Bei Versuch 1 (siehe Schema 2) wurden 180 ccm Stickstoff aufgefangen. In beiden Versuchsreihen gelang der Nachweis von Cyanwasserstoff. Auch bei den Paraffinversuchen scheint sich Oxalsäure gebildet zu haben, nur in bedeutend geringerer Menge wie beim Benzin.

#### Stickstofftetroxyd und Benzin beim Erhitzen.

Die in der Kälte, wie gezeigt, außerordentlich träge Reaktion kann beschleunigt werden durch Erwärmen. Da jedoch das Stickstofftetroxyd bereits bei 23° siedet, mußten wir in geschlossenen Gefäßen arbeiten. Ich habe mit meinem Mitarbeiter, Dipl.-Ing. von Bojan<sup>2a)</sup>, eine Reihe derartiger Versuche durchgeführt, da uns die Reaktion interessierte in bezug auf die Explosion in Bodio, und da von Berl<sup>2b)</sup> die Behauptung aufgestellt wurde, daß Stickstofftetroxydben-



zingemische bei gewöhnlicher Temperatur bereits nach einer gewissen Zeit, sehr rasch dagegen beim Erwärmen, zur Explosion oder Detonation kämen. Wir haben für diese Versuche eine eigene Apparatur konstruiert, die von allgemeinem Interesse sein dürfte, und die ich hier etwas näher beschreiben möchte.

<sup>2a)</sup> S. Diplomarbeit, Techn. Hochschule, Berlin 1924.

<sup>2b)</sup> Z. ang. Ch. 36, 90 [1923] und 37, 164 [1924].

Das Reaktionsgemisch befindet sich in einem Rohr F von etwa 40 ccm Inhalt, die oben in eine Glascapillare ausläuft. Dieses Rohr ist aus 2 mm dickem Durobax-Glas von der Firma Schott & Genossen in Jena für den vorliegenden Zweck hergestellt worden. Auf die Capillare ist eine starke eiserne Hülse E geschoben, die mit Bleiglätteglycerin an das Glas festgekittet ist. An diese Hülse ist unter Schliffflächenabdichtung ein starkwandiges Eisenrohr festgeschraubt, das an seinem andern Ende das Manometer A trägt. Das Ganze ist an dem Balken C befestigt. Das Glasrohr taucht in ein Bad von flüssigem Paraffin, in dem sich auch das Thermoelement B befindet. Eine Holzwand D schützt den Beobachter, der mit Hilfe von Spiegeln die ganze Apparatur übersehen kann<sup>3)</sup>.

Durch diese Vorrichtung ist es nicht nur möglich, den Druck und die Temperatur beim Erwärmen zersetzlicher Stoffe abzulesen, sondern auch das Verhalten der Substanz selbst auf etwaige Änderungen, wie Färbung usw., zu beobachten.

Die Füllung der Rohre geschieht mittels Capillare durch Abhebern der Flüssigkeiten. Zum Schutze des Manometers wird das Eisenrohr mit einer Absperrflüssigkeit, z. B. flüssigem Paraffin oder Benzin, gefüllt.

Es wurden folgende Versuche mit Stickstofftetroxydbenzingemischen ausgeführt:

Versuch-Nr.	1.	2.	3.	4.	5.
Angewandtes Benzin:	Schwerbenzin s=0,75, K.P. 115—145°			Leichtbenzin (Normalbenzin) s=0.695—0,705 K. P. 65—95°	
Menge Benzin:	10 ccm	12 ccm			
Menge N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :	10 "	18 "			
Dauer des Erhitzens bis zum Platzen des Rohres:	28 Min.	31 Min.	52 Min.	91 Min.	110 Min.
Dauer des Erhitzens bis 70° erreicht waren:	12 "	8 "	23 "	38 "	36 "
Dauer des Erhitzens auf und über 70°:	17 "	24 "	30 "	54 "	39 "
Temperatur beim Platzen des Rohres:	150°	93°	142°	91°	94°
Dauer der Drucksteige- rung von 5—100 Atmo- sphären:	6 Min.	10 Min.	6 Min.	13 Min.	—

Das Gewichtsverhältnis Benzin : Stickstofftetroxyd = 1 : 3 wurde der einfacheren Handhabung wegen in das Volumverhältnis 2 : 3 umgerechnet. Als Höchstdruck konnten bei den Versuchen noch 125 Atm. abgelesen werden. Bei Versuch 5 versagte das Manometer.

Von 25—30° ab fängt die Flüssigkeit in der Röhre an lebhaft zu siedeln. Mit zunehmender Temperatur wird das Sieden immer energischer. Die Farbe des Gemisches ist anfangs hell braun gelb und wird allmählich dunkel oliv. Einige Zeit vor dem Platzen des Rohres wird das Gemisch in kurzer Zeit tief braunschwarz, offenbar unter Bildung von Stickstofftrioxyd, das sich von hier ab blaugrün im oberen Teile des Druckrohres kondensiert. In den letzten Sekunden vor dem Platzen des Rohres färbt sich plötzlich der Inhalt des Gasraumes des Rohres olivbraun. Der Druck beginnt einige Minuten vor dem Zertrümmern des Rohres zu

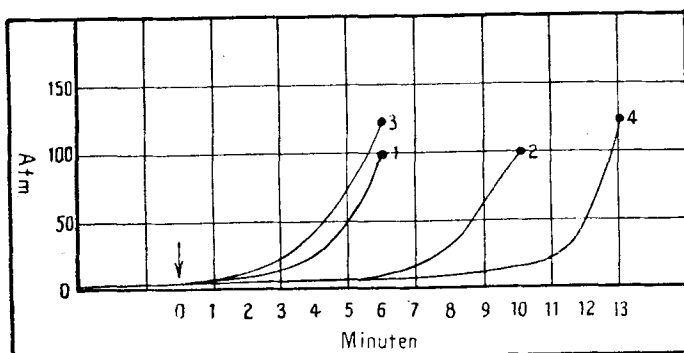
<sup>3)</sup> Der Firma Schott & Gen. sind wir für die prompte und zweckmäßige Anfertigung der Rohre zu Dank verpflichtet. Die Heizung der Rohre geschah durch einen mit Blaugas gespeisten Bunsenbrenner. Der Firma Julius Pintsch sprechen wir für die Überlassung der Gasbombe und der Heizvorrichtung unseren verbindlichsten Dank aus.

steigen, und zwar zu ungefähr derselben Zeit, wo auch die braunschwarze Färbung beobachtet wird.

Um festzustellen, ob bei der Reaktion Selbsterwärmung auftritt, wurde bei Versuch 5 bei einer Temperatur von 83°, nachdem die Flüssigkeit sich bereits schwarzgrün gefärbt hatte und Stickstofftrioxyd an den Wandungen herunterlief, die Heizung abgestellt. Das Rohr mitsamt dem Paraffinbade kühlte sich bis auf 31° ab. Dabei verschwand allmählich das Stickstofftrioxydkondensat, die Flüssigkeit blieb noch dunkelbraun gefärbt. Dann wurde der Brenner wieder angezündet. Bei 83° trat die Grünfärbung wieder auf und sechs Minuten später platzte das Rohr bei 94°.

Auf beifolgender Tafel sind die Druckkurven aufgezeichnet. Unter den Splintern der zertrümmerten Rohre befanden sich Stücke von 8–10 cm Länge.

Die Versuche liefern uns den Beweis, daß es sich auch bei höheren Temperaturen lediglich um eine stufenweise Reduktion des Stickstofftetroxyds handelt. Es bildet sich zunächst Stickstofftrioxyd, und dieses liefert die



weiteren Reduktionsprodukte bis zum Stickstoff herunter. Parallel mit diesen Umwandlungen, die sich an der Farbe der Reduktionsprodukte verfolgen lassen, verläuft die Drucksteigerung. Beim Übergang von Stickstofftetroxyd in die Stickstofftrioxydstufe ist nur unwesentliche Druckänderung zu beobachten, der Druck steigt jedoch außerordentlich stark bei Bildung der Reduktionsprodukte Stickoxyd, Stickoxydul und Stickstoff. Mit der Bildung des Stickstofftrioxyds wird der weitere Reduktionsverlauf komplizierter, weil nicht nur das Stickstofftrioxyd als solches oxydierend wirkt, sondern mit dem gebildeten Wasser reagieren kann unter Bildung von Salpetersäure und Stickoxyd. Es werden also geringe Mengen von entstandenem Wasser nebenher allein schon infolge NO-Bildung beträchtliche Drucksteigerungen zur Folge haben, sobald kein überschüssiges  $N_2O_4$  mehr vorhanden ist.

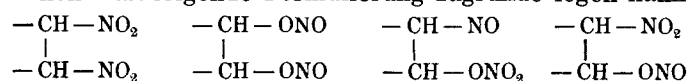
Durch den Versuch 5 ist fernerhin der Nachweis erbracht worden, daß die Oxydationsreaktion auch bei höherer Temperatur nicht unter Selbsterwärmung, die in Explosion übergeht, verläuft. Durch Abkühlen konnte der Prozeß unterbrochen oder verlangsamt werden, um durch Wiedererwärmen wieder beschleunigt zu werden<sup>4)</sup>. Die Behauptungen Berls<sup>4a)</sup> sind also unzutreffend und daher abzulehnen.

Gränacher<sup>5)</sup> wies nach, daß gasförmiges Stickstoffdioxid beim Durchleiten durch geschmolzenes Paraf-

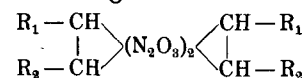
fin erst bei Temperaturen von etwa 140° wesentliche Oxydationswirkung ausübt. Dabei entstanden ebenfalls einerseits Carbonsäuren neben ganz geringen Mengen stickstoffhaltiger Produkte und andererseits Reduktionsprodukte des Stickstofftetroxyds bis zum Stickstoff.

#### Stickstofftetroxyd und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe.

Ganz anders verläuft die Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe. Hier bilden sich stets unmittelbar stickstoffhaltige Produkte, die zum Teil schon bei gewöhnlichen Temperaturen sich zersetzen und explosible Eigenschaften besitzen. Man muß unterscheiden: a) die Bildung von isomeren Nitrosaten, denen man folgende Formulierung zugrunde legen kann:



b) Neben dieser Nitrosatbildung tritt Oxydationswirkung ein unter gleichzeitiger Bildung von Pseudonitrositen der Formulierung:



ferner können auch c) Polymerisationserscheinungen auftreten. Diese Produkte sind nun z. T. sehr zersetzlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur können sie sich bis zur Feuererscheinung erhitzen. Auch beim Aufbewahren im Eisschrank zersetzen sie sich langsam unter Gasentwicklung. Wir konnten beobachten, daß die Zersetzlichkeit der Additionsprodukte um so größer ist, je tiefer bei der Addition die Temperatur gehalten wird. Diese Versuche besitzen ein Interesse für die Beurteilung der Vorgänge in Bodio, da gerade dort in den Tiefkühlern Schwebbenzin zu Stickstofftetroxyd getreten ist. Derartige Additionsprodukte werden die Benzinstickstofftetroxydmischung in Bodio schließlich entweder direkt oder indirekt zur Explosion gebracht haben.

Versuche mit Amylen, Cyclohexen, einem Gasöl und Ceten ergaben stets Additionsprodukte, die überaus selbstzersetzlich sind<sup>6)</sup>. In folgendem sind eine Reihe neuer Additions- und Zersetzungsversuche mit Amylen und Cyclohexen zusammengestellt.

#### Addition von Stickstofftetroxyd an Amylen.

Es bilden sich weiße, klebrige, grünlichgefärbte Kristalle. Während der Zersetzung steigen bei Versuch 1 große Mengen stickoxydhaltiger Gase auf, bei Versuch 2 dagegen trat nur geringe Gasentwicklung ein. Beim Eintragen der ersten Portionen Stickstofftetroxyd bei Versuch 2 entsteht ein knackendes Geräusch. Bei Versuch 2 waren die Kristalle nach der Selbsterwärmung noch vorhanden und konnten erst durch längeres Erhitzen in ein hellgrünes Öl übergeführt werden.

#### Addition von Stickstofftetroxyd an Cyclohexen.

Bei den Tieftemperaturversuchen bildet sich ein dunkelgrünes Öl, durchsetzt von farblosen Kristallen. Bei den übrigen Versuchen nur ein dunkelgrünes Öl, das ständig Gas entwickelt. Nach der Zersetzung verbleibt ein gelbbraunes Öl, aus dem sich Kristalle abscheiden. Unter 0° entweicht ein farbloses Gas, über 0° ein Gemenge von Stickoxyden.

Es treten also bei der Addition von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Kohlenwasserstoffe sehr komplizierte Re-

<sup>4)</sup> Herrn Ober-Reg.-Rat Prof. Dr. Kast, sowie Herrn Reg.-Rat Dr. Haydt von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt sei auch an dieser Stelle der beste Dank für Überlassung einer Arbeitsgelegenheit ausgesprochen.

<sup>4a)</sup> Z. ang. Ch. 36, 90 [1923] und 37, 164 [1924].

<sup>5)</sup> Vgl. die Habilitationsschrift von Dr. Ch. Gränacher „Über die Oxydation von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Stickstoffdioxid“, Basel 1920.

<sup>6)</sup> Z. ang. Ch. 36, 565 [1923], siehe Versuch 7, 8, 9.

## Addition von Stickstofftetroxyd an ungesättigte Verbindungen.

Versuchsnummer	1	2	3	4	5	6
Ungesättigte Verbindung . . . . .	Amylen	Amylen	Cyclohexen	Cyclohexen	Cyclohexen	Cyclohexen
Additionstemperatur . . . . .	— 12°	0°	— 10°	— 50°	— 40°	— 10°
Menge N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	6 g	6 g	6 g	12 g	6 g	60 g
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> gelöst in Normalbenzin. Menge desselben . .	15 ccm	15 ccm	15 ccm	10 g	25 g	50 g
Menge der ungesättigten Verbindung . . . . .	5 g	5 g	5 g	10 g	5 g	50 g
Ungesättigte Verbindung gelöst in Normalbenzin. Menge	15 ccm	15 ccm	15 ccm	10 g	15 g	25 g
Dauer der Addition . . . . .	75 Min.	67 Min.	126 Min.	13 Min.	12 Min. (etwa d. Hälfte)	163 Min.
Selbsterwärmung zunächst bis . . . . .	+ 10°	+ 10°	+ 45°	— 30° noch abgelesen	+ 50°*)	+ 75°
Dauer dieser Selbsterwärmung . . . . .	5 Min.	5 Min.	14 Min.	—	6 Min.	10 Min.
Reaktion beschleunigt durch momentanes Erwärmen bis	+ 34°	+ 23°	+ 53°	explosions- artige Zer- setzung	—	—
Weitere Selbsterwärmung bis . . . . .	+ 68°	+ 46°	+ 70°	—	—	—
Dauer dieser Selbsterwärmung . . . . .	4 Min.	17 Min.	4 Min.	—	—	—

\*) Zersetzung beginnt bei 30° und ist nicht aufzuhalten!

aktionen ein, die weitgehend von Temperatureinflüssen abhängig sind. Wir haben als Olefine: Amylen und Cyclohexen verwandt, um eine eindeutige Kohlenwasserstoffgrundlage zu haben. Bei diesen leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen ist die Auswirkung der Zersetzungsreaktion nicht so heftig wie bei höhermolekularen Produkten, beispielsweise bei den ungesättigten Nitrosaten, die sich in Schwerbenzin bilden können, und zwar aus folgenden Gründen: Hat die Zersetzungsreaktion beispielsweise bei Cyclohexen den Siedepunkt des Benzins erreicht, so wird durch Verdampfung des Lösungsmittels viel Wärme abgeführt und die Reaktion gedämpft. Eine derartige Ableitung der Reaktionswärme findet bei den höhersiedenden Anteilen nicht statt, daher kann hier die Zersetzung unter Umständen zu Feuererscheinungen führen, wie ich durch Versuch Nr. 8 in meiner Abhandlung über Bodio<sup>7)</sup> experimentell nachweisen konnte.

Außerdem ist zweifellos die Art der Addition und damit die Empfindlichkeit der entstehenden Produkte abhängig von der Natur der Doppelbindung im Olefin. Die Reaktionsprodukte werden verschiedene Eigenschaften haben, je nachdem sekundäre oder tertiäre C-Atome an der Doppelbindung beteiligt waren.

#### Gasentwicklung bei der Selbstzersetzung der Additionsprodukte von N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> an Cyclohexen.

Bei der Addition (10,3 g Cyclohexen und 12,67 g N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gelöst in je 30,6 g Normalbenzin) bei Temperaturen unter — 5° in einer Kohlensäureatmosphäre und der darauf folgenden Erwärmung auf Zimmertemperatur wurden 610 ccm (760 mm und 18°) eines farblosen Gases über Kalilauge aufgefangen. NO konnte in dem Gas nicht nachgewiesen werden. Bei Überleiten über schwach glühendes Kupferoxyd zur Entfernung von Benzindämpfen verminderte sich das Volumen um 9% auf 555 ccm und besteht aus Stickstoff.

Bei der Zersetzung des abgeschiedenen, vom überstehenden Benzin abgetrennten grünen Öles (18,35 g) durch langsames Erwärmen auf 90° wurden weitere 650 ccm (760 mm und 18°) eines farblosen Gases über Kalilauge aufgefangen, in dem 20,3% = 132 ccm NO nachgewiesen wurden.

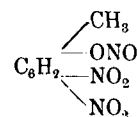
Es wurden also 555 ccm + 585 ccm (650 ccm — 10% für Benzindämpfe) = 1140 cm Gas (760 mm und 18°) bei den Reaktionen abgespalten. Wenn der Versuch mit den gleichen Mengen ohne Lösungsmittel ausgeführt würde, so würden die Ausgangsmaterialien (Cyclohexen und N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ein Volumen von rund 20 ccm einnehmen. Wäre das Ge-

faß geschlossen und zu  $\frac{2}{3}$  gefüllt, so würden die Gase auf ein Volumen von 10 ccm zusammengepreßt. Der Gasdruck würde also bei 18°  $1140 : 10 = 114$  Atm. betragen. Da sich aber bei der Zersetzung die Temperatur bis auf etwa 70° erhöht, würde ein Gasdruck von rund 130 Atm. entstehen.

Ein zweiter Versuch ergab die gleichen Mengenverhältnisse. Die zweite durch Erwärmen beschleunigte Gasentwicklung tritt auch, wenn auch sehr langsam, bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die Versuche zeigen, daß die Zersetzungsreaktionen der Additionsprodukte allein schon ganz beträchtliche Mengen von Gasen entwickeln können, wobei enorme Drucke entstehen.

#### Stickstofftetroxyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Nicht so kompliziert wie in der aliphatischen Reihe verläuft die Einwirkung in der aromatischen Reihe. Während Stickstofftetroxyd auf Benzol in der Kälte noch sehr wenig einwirkt, erhält man mit Toluol schon leichter Umwandlungsprodukte. Diese Einwirkungsprodukte besitzen alle das Gemeinsame, daß sie im Gegensatz zu den Einwirkungsprodukten der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe stickoxydhaltig sind und beim Erhitzen einen Teil ihres Stickoxydgehaltes abspalten. Die Einwirkung geht bei langem Stehen bis zur Bildung von Pikrinsäure beim Benzol und Trinitrotoluol beim Toluol. Hierbei haben wir die interessante Feststellung machen können, daß im Gegensatz zur Nitrierwirkung von Mischsäure ein großer Teil der eingetretenen Stickstoffdioxydreste verseifbar ist. Beispielsweise erhält man bei der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Toluol unter anderm einen beträchtlichen Anteil leicht zersetzlicher Nitrierungsprodukte, die beim Verseifen mit Alkali Salpetrigsäurereste abspalten und in Dinitrokresol übergehen. Es können also nicht nur Nitrogruppen vorhanden sein, sondern auch Nitritreste, und das verseifbare Produkt ist demnach ein Isomeres des Trinitrotoluols, der Formel:

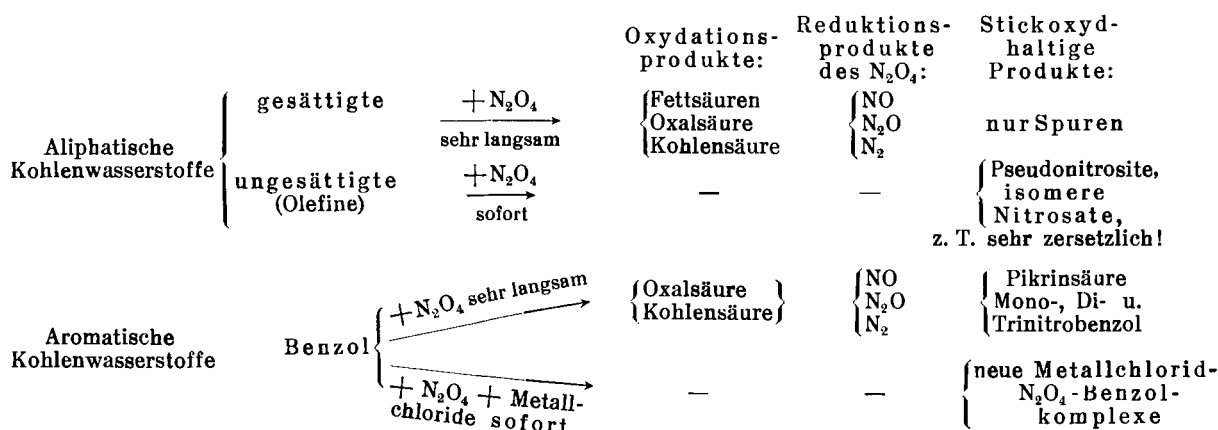


Es liegt auf der Hand, daß derartige Körper viel explosiver sind als das Trinitrotoluol selbst. Auf die Bildung solcher Produkte oder entsprechender Eisensalze habe ich die Explosion in Zschornowitz zurückgeführt.

<sup>7)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 36, 566 [1923], Versuch 8.

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.

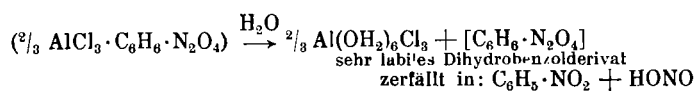
Ich habe nun gefunden, daß man auch an Benzol in ganz ähnlicher Weise wie an ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe Stickstofftetroxyd addieren kann, wenn man dem Benzol einen Katalysator zusetzt, der das Benzol ungesättigt macht. Man erhält dann Einwirkungsprodukte, die zusammengesetzt sind entsprechend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



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

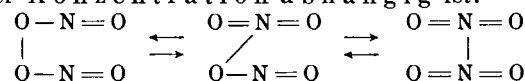


Das Eisenchlorid wirkt quantitativ etwas günstiger, aber etwas träger. Das Wesentlichste dieser neuen Additionsverbindungen, die man als eine Art aromatischer Nitrosate auffassen kann, ist ihre Beständigkeit. Sie zersetzen sich beim Erwärmen auf 100° noch nicht, zerfallen dagegen schon bei gewöhnlicher 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):

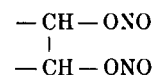


die auch bei starker Kühlung nicht zu fassen sind, sondern zerfallen in Nitrobenzol und salpetrige Säure. Eine eingehendere Beschreibung dieses Verfahrens befindet sich im Druck für die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

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 angegriffen<sup>1)</sup>. Den Einfluß verschiedener organischer Säuren wie Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Weinsäure und Zitronensäure hat A. Rohde<sup>2)</sup> untersucht, und er hat gefunden, daß von allen diesen Säuren Nickel

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

<sup>2)</sup> A. Rohde, Archiv f. Hygiene 9, 331 [1889].