

Skoblikoff<sup>1)</sup> beschreibt ammoniakalische Verbindungen des zwei- und vierwerthigen Iridiums. In einer folgenden Mittheilung hoffe ich in eine nähere Kritik seiner Angaben eingehen zu können; hier will ich nur hervorheben, dass sein Ausgangsmaterial — »Iridiumchlorür« ( $\text{IrCl}_2$ ) — ausser von ihm nur von Berzelius erwähnt wird und niemals analysirt worden ist.

Upsala, im December 1888. Universitäts-Laboratorium.

#### 4. Lothar Meyer: Ueber Nitrirung.

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus einer an anderem Orte<sup>2)</sup> veröffentlichten Arbeit über die Nitrirung des Benzoles, welche, im Anschluss an die Untersuchung von Spindler<sup>3)</sup>, zwei meiner Schüler, die HH. Julius Giersbach und Arthur Kessler ausgeführt haben, erlaube ich mir der Gesellschaft einige Mittheilungen zu machen.

Es wurde zu diesen Untersuchungen das Benzol gewählt, weil bei seiner Nitrirung am wenigsten Nebenwirkungen zu befürchten waren und leicht ganz vermieden werden konnten. Das Verfahren wurde im Einzelnen, je nach den Zwecken abgeändert; stets aber der Umsatz durch Titrirung des nach bestimmter Zeit noch übrigen Restes der genau bekannten angewandten Menge Salpetersäure bestimmt.

Der aus der Laboratoriumspraxis längst qualitativ bekannte Einfluss der Concentration, also des Wassergehaltes der Salpetersäure, der hemmende Einfluss der Nitrirungsproducte, des Nitrobenzols und des Wassers, der Einfluss der Quantität der wirksamen Stoffe und des Wärmegrades wurden messend verfolgt und zum Theil graphisch dargestellt. Indem ich bezüglich der Einzelheiten auf die ausführliche Abhandlung verweise, beschränke ich mich hier auf die Hervorhebung der wichtigsten Ergebnisse.

Die Nitrirung des Benzoles stimmt darin mit vielen anderen chemischen Umsetzungen überein, dass sie im Anfange sehr rasch verläuft, sich aber bedeutend verlangsamt in dem Maasse, wie sich die Producte des Umsatzes in der Mischung anhäufen, indem letztere verzögernd wirken. Die Nitrirung weicht aber darin von den meisten anderen Vorgängen sehr wesentlich ab, dass zwar der eine der wirksamen Stoffe, die Salpetersäure, beschleunigend, der andere

<sup>1)</sup> Ueber einige neue Verbindungen des Iridiums. Journ. f. prakt. Chem. 58, 31.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie II, Jahrg. 1888, 676.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XVIa, 1253; Ann. Chem. 224, 233.

dagegen, das Benzol, verzögernd wirkt, auch wenn er nicht im Ueberschuss, sondern sogar, wenn er in unzureichender Menge vorhanden ist. Bei 3° C. lieferten:

100 HNO <sub>3</sub>	+ 100 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	in 15 Minuten	17.0 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
100	» + 200	» » 15	» 13.0
100	» + 300	» » 15	» 10.02
100	» + 500	» » 15	» 6.4
100	» + 700	» » 15	» 3.6

Da man mit weniger als der äquivalenten Menge Benzol die völlig wasserfreie Säure nicht rasch mischen kann ohne Oxydation zu bewirken, so wurde zur Mässigung der Reaction Nitrobenzol zugesetzt. Bei 3° C. und bei Gegenwart von 100 Moleculargewichten C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub> lieferten so:

100 HNO <sub>3</sub>	+ 5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	in 15'	4.4 C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>
100	» + 10	» » 15'	» 3.6
100	» + 20	» » 15'	» 3.2
100	» + 40	» » 15'	» 2.8
100	» + 60	» » 15'	» 2.4
100	» + 100	» » 15'	» 2.2

Mit einer gegebenen Quantität Salpetersäure wird also in der ersten Zeit der Einwirkung, so lange überhaupt noch Benzol vorhanden ist, um so mehr Nitrobenzol erhalten, je weniger Benzol zugegen ist.

Dies entspricht der Laboratoriumspraxis, nach welcher man das Benzol in überschüssige Salpetersäure einlaufen lässt und dadurch eine fast momentane, so gut wie vollständige Nitrirung bewirkt. Es rechtfertigen dieselben Beobachtungen aber auch das Verfahren der Fabriken, welche bekanntlich die Säure in das Benzol fliessen lassen, weil dabei viel weniger Gefahr einer zu heftigen Einwirkung vorhanden ist, da der Benzolüberschuss mässigend wirkt.

Versetzte man ein Gemisch aus 100 Mol.-Gew. Benzol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, und 100 Mol.-Gew. Nitrobenzol, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, mit veränderlichen Säuremengen, so wurden, ebenfalls bei 3° C., in 15 Minuten erhalten:

HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	$\frac{C_6H_5NO_2}{= \text{pCt. B}}$	pCt. B ber.	pCt. S	pCt. S ber.
50	+ 100	0.35	—	0.7	—
100	+ 100	2.2	2.2	2.2	2.2
150	+ 100	7.3	7.2	4.9	4.7
200	+ 100	14.1	14.6	7.0	7.3
250	+ 100	24.5	24.6	9.8	9.8
300	+ 100	36.6	36.6	12.2	12.4
350	+ 100	52.5	52.3	15.0	14.9
400	+ 100	70.0	70.0	17.5	17.5
450	+ 100	89.6	90.2	19.9	20.0

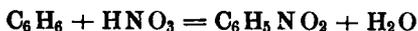
Aus diesen Zahlen ist der ausserordentlich stark beschleunigende Einfluss der Salpetersäure sehr deutlich ersichtlich. Da die Menge des Benzoles ungeändert blieb, so stellt die Anzahl der entstandenen Nitrobenzoläquivalente zugleich den als Procent B bezeichneten procentischen Umsatz des Benzoles dar. Der Procentumsatz der Säure ist unter pCt. S aufgeführt; er steigt mit der Menge der Säure, und zwar von der den angewandten 100 Aequivalent Benzol äquivalenten Menge von 100 Aequivalent Säure ab nahezu proportional der Quantität derselben, für je 50 Aequivalent Säure im Mittel um 2.55 pCt. Unter pCt. S ber. ist der unter Annahme vollständiger Proportionalität berechnete Umsatz verzeichnet, welcher innerhalb der Fehlergrenzen mit dem beobachteten gut übereinstimmt.

Mit dem Ueberschuss der Säure wächst also der Umsatz erstens, weil mehr Säure da ist, und zweitens, weil von derselben ein grösserer Procentsatz nitrirend wirkt. Da letzterer der Masse der Säure proportional zunimmt, so wächst die Nitrirung proportional dem Quadrate der zugesetzten Säure. Unter pCt. B ber. ist in der Tafel der Umsatz des Benzoles unter der Annahme berechnet, dass diese Proportionalität genau zutreffe, das gebildete Nitrobenzol dargestellt werde durch den Ausdruck:

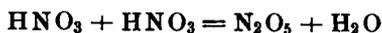
$$N = 5.1 \left(\frac{S}{B}\right)^2 - 2 \cdot 9 \frac{S}{B},$$

wo S und B die Anzahl der angewandten Säure- und Benzoläquivalente bedeuten.

Dass demnach die Nitrirung im Anfange dem Quadrate der vorhandenen Säuremenge und nicht dieser selbst proportional ist, dürfte am einfachsten in folgender Weise gedeutet werden. Wirken zwei Stoffe auf einander, so ist in der Regel die Wirkung der Masse jedes einzelnen von ihnen proportional, also, wenn diese Massen a und b sind, proportional  $a \cdot b$ . Nimmt man  $a = b$ , so wird  $a \cdot b = a^2$ , und dieser Grösse bleibt die Wirkung auch dann proportional, wenn die beiden Stoffe identisch sind, d. h. wenn ein Umsatz zwischen je zwei Molekeln eines und desselben Stoffes stattfindet. Dies ist demnach bei der Nitrirung wahrscheinlich der Fall, indem sie nicht nach der gewöhnlich angenommenen Gleichung:



erfolgt, sondern sich zunächst aus zwei Molekeln Salpetersäure Anhydrid und Wasser bilden muss:



und erst das Anhydrid nitrirend wirkt:

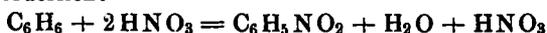


Die im Anfange der Reaction dem Quadrate der zugesetzten Salpetersäure proportionale Wirkung nimmt sehr bald stark ab, indem

sie durch die Producte der Nitrirung gehemmt wird. Diese hemmende Wirkung derselben kann selbstverständlich nicht die gleiche sein wie bei umkehrbaren Reactionen, wo sie den Umsatz in entgegengesetzter Richtung bewirken; denn Wasser und Nitrobenzol vermögen nicht, Benzol und Salpetersäure zurückzubilden. Die Hemmung ist wahrscheinlich grossentheils Folge der Verdünnung der Säure, doch zeigt sich in ihr auch ein specifischer Einfluss der stofflichen Natur der verdünnenden Substanz.

Nitrobenzol wirkt erheblich stärker hemmend als Benzol und auch stärker als eine äquivalente Menge Wasser, während ein dem seinen gleiches Volumen Wasser sehr viel mehr die Reaction verzögert.

Die Wirkung des Wassers lässt sich nicht weit verfolgen, weil mit seiner Zunahme bald eine Trennung in zwei Schichten erfolgt, die sich indess durch Zusatz von Nitrobenzol bis zu einer gewissen Grenze hinausschieben lässt. Aber auch ohne diese Trennung hört die Nitrirung beinahe ganz auf, sobald eine der noch übrigen Säure äquivalente Menge Wasser entstanden oder zugesetzt ist. Es geht daher auch die Wirkung ganz wasserfreier Säure nicht weiter, als bis die Hälfte zur Nitrirung verbraucht, und dadurch die andere Hälfte mit einem Aequivalent Wasser verdünnt ist. Es sind daher zur Nitrirung des Benzoles mindestens zwei Aequivalente Säure erforderlich:



oder ein entsprechender Zusatz von Schwefelsäure, wie aus der Praxis längst bekannt ist. Wenn man aber im Laboratorium gewöhnlich einen noch grösseren Ueberschuss an Salpetersäure anwendet, so ist dies ein Luxus, durch den nur etwas Zeit erspart wird. Ist aber die Salpetersäure wasserhaltig, so wirkt sie schwächer nicht nur entsprechend ihrem Mindergehalte, sondern auch, weil das Wasser einen ihm äquivalenten Theil der Säure unwirksam macht. Von einer 95procentigen Säure z. B. werden durch die 5 pCt. Wasser, welche sie enthält,

$$5 \cdot \frac{\text{HNO}_3}{\text{H}_2\text{O}} = 5 \cdot \frac{63}{18} = 17.5 \text{ pCt.}$$

der Säure unwirksam, so dass nur 77.5 pCt. übrig bleiben, von denen aber wiederum die Hälfte durch das entstehende Wasser ausser Wirkung gesetzt wird. Zur Bildung von Nitrobenzol dienen von 100 Theilen 95procentiger Säure nur 39 Theile, durch welche 48 Gewichts-Theile Benzol nitriert werden, während von 100 Theilen wasserfreier Säure, Salpetersäure, 50 Theile wirken und 62 Theile Benzol zu nitriren vermögen. Ein Unterschied von 5 pCt. im Gehalte der Säure erzeugt also hier einen solchen von reichlich 25 pCt. in der Ausbeute. Diesem Ausfalle wird in der Technik bekanntlich durch einen entsprechenden Zusatz von Schwefelsäure begegnet.

Das Ende der Reaction, bis zu welchem die Nitrirung fortschreitet, wird bei Anwendung der richtigen Menge der concentrirten Säure selbst in der Kälte sehr schnell erreicht; doch ist es für die volle Ausbeute immerhin vortheilhaft, die Mischung einige Stunden stehen zu lassen. Ist die Säure nicht ganz wasserfrei, oder wurde ein Ueberschuss von Benzol oder von Nitrobenzol zugesetzt, so erfordert die Vollendung des Umsatzes Stunden und Tage. Immer aber ist der Verlauf im Anfange rascher und verlangsamt sich mehr und mehr, bis er fast unmerklich wird. So war z. B. in einem Gemische aus gleichen Moleculargewichten Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ), Benzol ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) und Nitrobenzol bei einer mittleren Temperatur von  $18^\circ\text{C}$ . der Umsatz erst nach drei Tagen (71 Stunden) bis zu dem Endzustande gediehen, in welchem 50 pCt. des Benzoles nitrirt sind, von wo ab nur noch eine sehr geringe Wirkung weiter geht. Mischt man mit 100  $\text{HNO}_3$  und 100  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  nur 25, 50 oder  $\text{C}_6\text{H}_6$ , so ist der Verlauf anfangs rascher, verlangsamt sich aber in dem Maasse, wie das Benzol zu fehlen beginnt, so dass nach etwa einem Tage in allen Mischungen etwa 35—40  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  neu gebildet sind. Wendet man 150  $\text{C}_6\text{H}_5$  an, so ist umgekehrt der Verlauf anfangs langsamer später aber rascher als bei Anwendung geringerer Mengen. So wurden z. B. von 25, 50, 75, 100 und 150 Benzol (B), die mit 100  $\text{HNO}_3$  und 100  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  gemischt waren, in den in der ersten Spalte nachstehender Tafel angegebenen Stunden nachstehende Mengen Säure umgesetzt:

n. Stund.	25 B	50 B	75 B	100 B	150 B
0.5	25.0	—	—	—	—
0.75	—	22.9	20.6	—	—
1.00	—	—	—	20.6	16.4
1.5	—	26.5	24.3	—	—
2.00	28.6	—	—	—	—
2.5	—	—	—	26.5	21.5
7.5	32.7	35.3	33.9	33.5	29.5
22.5	36.2	40.3	39.9	40.8	37.1
48.00	39.2	44.0	44.1	46.9	44.5
71.00	41.0	46.5	47.0	50.6	48.3

Bei Anwendung von nur 25 Molekeln Benzol waren diese schon nach einer halben Stunde vollständig in Nitrobenzol umgewandelt, und es begann die Bildung von Dinitrobenzol, dessen Gegenwart nachgewiesen wurde. Die ganz wasserfreie Salpetersäure vermag also auch ohne Zusatz von Schwefelsäure das Benzol zweifach zu nitriren, wenn sie im grossen Ueberschuss angewandt wird. Diese Reaction verläuft aber langsamer als die einfache Nitrirung. In den übrigen Mischungen geht der Umsatz zunächst um so schneller, je weniger

Benzol vorhanden ist; die Unterschiede gleichen sich aber mehr und mehr aus, je mehr sich der Process der Grenze nähert, bei welcher die Hälfte der Salpetersäure verbraucht ist.

Den Einfluss aller bei der Nitrirung ins Spiel kommenden Factoren in eine einzige Differentialgleichung zusammen zu fassen ist bis jetzt nicht gelungen; doch lässt die grosse Gleichförmigkeit der den Verlauf darstellenden Curven vermuthen, dass eine solche Gleichung aufzufinden sein wird.

### 5. Lothar Meyer: Ueber Salpetersäureanhydrid.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ganz wasserfreie, nach der Formel  $\text{HNO}_3$  zusammengesetzte Salpetersäure, welche zu den in vorstehender Abhandlung besprochenen Versuchen erforderlich war, wurde durch Versetzen der stärksten durch Destillation mit Schwefelsäure darstellbaren Säure mit Anhydrid bereitet, und zwar in der Art, dass zunächst eine etwas zu starke Lösung hergestellt, titirt und mit der erforderlichen Menge der noch etwas Wasser enthaltenden Säure vermischt wurde.

Das Anhydrid wurde nach der Methode von R. Weber<sup>1)</sup> dargestellt und dessen Angaben völlig bestätigt bis auf den einen Punkt, dass Hr. Giersbach nicht die von Weber angegebene Heftigkeit der Reaction zwischen concentrirtester Salpetersäure und Phosphorsäureanhydrid wahrnahm, vielmehr beide Stoffe ohne fühlbare Erwärmung mischen konnte. Ein besonderer Versuch überzeugte uns, dass die von Weber beobachteten Erscheinungen: Zischen und Entwicklung rother Dämpfe nur eintreten, wenn die Salpetersäure nicht so weit entwässert wurde, wie es durch langsame Destillation mit Schwefelsäure geschehen kann. Mit einer nahezu wasserfreien Salpetersäure mischt sich Phosphorsäureanhydrid ohne merkliche Erwärmung und ohne bemerkwerthe Erscheinungen. Dies ist in Uebereinstimmung mit den thermochemischen Beobachtungen; denn nach Julius Thomsen<sup>2)</sup> liefert  $\text{P}_2\text{O}_5$  bei der Lösung in Wasser etwa 36000 W. E., und nach Berthelot<sup>3)</sup> das Anhydrid

1) Journ. für pract. Chem. N. F. 6, 342, 1872.

2) Therm. Unters. II, 226.

3) Therm. Unters. II, 200.