

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.

$N_2O_5$ , etwa 30000 W. E. Es kann daher, wenn das eine dem anderen die Elemente des Wassers entzieht, keine bedeutende Wärmewirkung stattfinden.

Die nitrirende Wirkung des Salpetersäureanhydrids wurde von Hrn. Giersbach ebenfalls untersucht. Sie ist zwar viel heftiger als die der Säure, geht aber nicht weiter als diese. Bei Temperaturen unter etwa  $55^{\circ} C.$  wird nur Dinitrobenzol und erst beim Erhitzen der Lösung von Anhydrid und Dinitrobenzol in concentrirter Schwefelsäure bis  $160^{\circ} C.$  im offenen Gefässe Trinitrobenzol erhalten.

## 6. Lothar Meyer: Ueber die Umsetzung von Säureamiden mit Alkoholen.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Aus einer von Hrn. A. Bonz im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit <sup>1)</sup>, welche im letzten Hefte (December 1889) der Zeitschrift für physikalische Chemie ausführlich erschienen ist, möchte ich hier folgendes mittheilen.

Die Bildung der Amide aus Ester und Ammoniak ist eine umkehrbare, dem Gesetze von Guldberg und Waage folgende Reaction, indem sich aus Amid und Alkohol Ester und Ammoniak zurückzubilden vermögen. Letzterer Umsatz tritt jedoch bei Anwendung äquivalenter Mengen sehr zurück; seine Affinitätsconstante ist klein gegen die der Amidbildung; aber ein grosser Ueberschuss von Alkohol vermag den grössten Theil des Amides zu zersetzen.

Bezeichnen wir den Gleichgewichtszustand durch:

$p$  Amid +  $p'$  Ammoniak +  $q$  Ester +  $q'$  Alkohol, so gilt für die Umsetzungsquotienten die Gleichung:

$$\frac{p'}{p} : \frac{q'}{q} = x^2$$

oder

$$p' \cdot q = x^2 \cdot p \cdot q',$$

wo  $x^2$  eine ziemlich kleine Zahl ist. Dies heisst, dass im Gleichgewichtszustande relativ viel Alkohol und Amid und wenig Ester und Ammoniak vorhanden ist.

<sup>1)</sup> Inaug.-Diss. Tübingen 1888.