

0.1475 g Sbst.: 0.3348 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.1410 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 735 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.76, H 4.41, N 10.29.

Gef. » 61.91, » 4.44, » 10.07.

In Gemeinschaft mit Hrn. L. Frentzel hat der Eine von uns die im Vorstehenden beschriebene Reaction weiter verfolgt und auf andere aromatische Amine ausgedehnt. Es lieferten hierbei *m*-Nitroanilin, *p*-Nitroanilin, *m*-Nitro-*o*-Toluidin, *o*-Nitroanilin-*p*-sulfosäure relativ glatt die entsprechenden Biphenylderivate, während Anilin, *o*- und *p*-Toluidin, *o*-Chloranilin hauptsächlich Azoderivate lieferten. Die Untersuchung wird noch weiter fortgesetzt.

Genf, den 2. November 1901. Universitätslaboratorium.

### 567. J. Mai: Ueber Stickstoffgewinnung aus Ammoniumnitrat.

(Eingegangen am 12. November 1901.)

Zur Darstellung grösserer Mengen von Stickoxydul beabsichtigte ich, Ammoniumnitrat in einem hoch siedenden Lösungsmittel zu erhitzen, um durch diese Verdünnung die Zersetzung des Salzes gleichmässiger zu gestalten und Explosionen, die hier und da am Ende auftreten sollen, zu vermeiden. Als gute Lösungsmittel erwiesen sich im Allgemeinen hydroxylreiche, organische Verbindungen, wie Glycerin, Mannit, Pyrogallol, Glucose etc. Für meine Versuche verwendete ich Glycerin conc. puriss. vom spec. Gew. 1.26, wobei freilich die Gefahr einer oxydativen Wirkung des Ammoniumnitrates vor auszusehen war.

#### Glycerin und Ammoniumnitrat.

In einem Destillationskolben werden 50 g Glycerin mit 25 g Ammoniumnitrat erwärmt, wobei sich Letzteres beim Schütteln leicht auflöst. Bei höherem Erhitzen färbt sich die Flüssigkeit gelb, und im weiteren Verlaufe nimmt sie einen charakteristisch rothen Ton an. Sobald das in die Lösung tauchende Thermometer auf 190° gestiegen ist, treten Gasblasen auf, die sich schnell vermehren. Jetzt muss die Flamme entfernt werden, da die Reaction eine Zeit lang von selbst weiter geht, bis die Temperatur auf 150° gesunken ist. Nun genügen 160—170°, um einen gleichmässigen Gasstrom zu erzielen. In diesem Stadium kann man den Versuch jeder Zeit unterbrechen und von Neuem beginnen. Schon über 100° fängt dann die Entwicklung an und wird bei ca. 165° constant. Höhere Temperaturen als 170° soll man möglichst vermeiden, nachdem die Reaction einmal eingeleitet ist. Bei der qualitativen Prüfung erwies sich das Gas im Wesentlichen als

Stickstoff, dem kleinere Mengen von Kohlensäure beigemischt sind, die gegen das Ende des Processes etwas zunehmen. Das durch concentrirtes Alkali von Kohlensäure gereinigte Gas lässt nun beim Schütteln mit kaltem Wasser keine Volumenverminderung mehr wahrnehmen, was die Anwesenheit von Stickoxydul auszuschliessen scheint. Werden jedoch die obigen Bedingungen nicht eingehalten, und verläuft die Zersetzung zu stürmisch, so ist das Gas unreiner.

Ich zweifle nicht, dass diese Methode der Stickstoffgewinnung ein gewisses Interesse beanspruchen dürfte, da Glycerin, welches auch in weniger reinem Zustande verwendet werden kann, ein relativ billiges Product ist. Auch kann die Menge desselben wesentlich herabgesetzt werden.

Die einzige Schwierigkeit bestand einstweilen nur in der Einleitung des Processes, wo bei unvorsichtigem Arbeiten die Masse stark aufschäumt und manchmal sogar herausgeschleudert wird. Es ist mir nun gelungen, auch diesen Missstand durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure vollkommen zu beseitigen. 20 g Glycerin werden mit 3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure schwach erwärmt und 10 g Ammoniumnitrat hinzugesetzt; nun beginnt schon über 100° die Gasentwicklung und wird bei 165° regelmässig, wobei das Salz fast quantitativ zersetzt wird. Zur Reinigung wird das Gas zuerst durch Alkali und dann durch Schwefelsäure geleitet, welche Letztere zur Absorption von Pyridinbasen dient, die in geringer Menge als Nebenproduct auftreten. Das wässrige Destillat lässt man in die erste Waschflasche fliessen.

Bei der Oxydation des Glycerins wird wohl wesentlich Glycerinsäure entstanden sein und sich weiter zersetzt haben, wofür auch das Auftreten der Kohlensäure spricht. Die Hauptreaction wäre dann durch die Gleichung zu veranschaulichen:  $C_3H_5O_3 + 2 NH_4.NO_3 = C_3H_6O_4 + 2 N_2 + 5 H_2O$ . Durch eine rohe Messung des Stickstoffs konnte nachgewiesen werden, dass nur ein verschwindend kleiner Theil desselben zur Bildung von Pyridinbasen Veranlassung giebt, die sich in dem Destillate vorfinden.

10 g Ammoniumnitrat gaben ca. 2885 ccm Stickstoff ( $b = 720$  ccm,  $t = 4^{\circ}$ ). Es entspricht dies ca. 2690 ccm normal. Theoretisch wären zu erwarten ca. 2775 ccm.

Das weitere Stadium der Zersetzungsproducte wird die volle Aufklärung über den Mechanismus dieser Reaction bringen. Ausserdem bin ich momentan damit beschäftigt, diese Art der Oxydation auch auf andere Verbindungen auszudehnen.

Bern, den 10. November 1901.