

Mittheilungen.

256. W. Markownikoff: Ueber die Einwirkung der Nitroschwefelsäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 4. April 1902.)

Die HHrn. R. Zaloziecki und G. Frasch haben vor Kurzem¹⁾ die ersten Resultate einer Untersuchung über das galizische Erdöl veröffentlicht; sie gelangten hierbei zu der Ueberzeugung, dass die Beobachtungen, welche sie bei der Behandlung verschiedener Fractionen des rohen Erdöls mit dem Salpeterschwefelsäure-Gemisch sammelten, sie vollkommen zu der Behauptung berechtigen, dass meine Ansicht über die Einwirkungsart dieser Säuren »jetzt fallen gelassen werden muss«.

Die Meinung, welche ich mir aus dem Studium sehr zahlreicher einschlägiger Fälle gebildet habe²⁾, lässt sich etwa in den folgenden Sätzen zum Ausdruck bringen: Die Nitroschwefelsäure³⁾ ist bei gewöhnlicher Temperatur (15—25°), ohne Einwirkung auf die Grenzkohlenwasserstoffe (Paraffine und Polymethylene), wie auch immer deren Constitution sei. Auch können diese Kohlenwasserstoffe mit dem Salpeterschwefelsäure-Gemisch auf eine gewisse Temperatur erwärmt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Die Temperatur, bei welcher die Einwirkung beginnt, ist verschieden, je nach der Grösse des Moleküls und der Structur des Kohlenwasserstoffs.

Zur Unterstützung dieser Ansicht konnte ich nicht nur eine genügende Zahl von Beobachtungen über das Verhalten der reinen Kohlenwasserstoffe, sondern auch zahlreiche Erfahrungen, welche ich bei der Reinigung verschiedener Erdölfractionen gesammelt hatte, in's Feld führen. Ohne alle, in den citirten Abhandlungen angeführten Beispiele wiederholen zu wollen, möchte ich hier nur an die Kohlenwasserstoffe Diisopropyl und Methylpentamethylen erinnern, welche aus der Nitroschwefelsäure herausdestillirt werden können, ohne Zersetzung zu erleiden; d. h. sie werden selbst bei 58° resp. 72° von der Säure nicht angegriffen.

¹⁾ Diese Berichte 35, 386 [1902].

²⁾ Diese Berichte 32, 1441 [1895]; ausführlicher veröffentlicht im Journ. für prakt. Chem. [2] 59, 556.

³⁾ Ich betrachte die Mischung von 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure mit 1 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.53 als eine Lösung von HO.SO₂.O.NO₂ in concentrirter Schwefelsäure; vergl. die citirten Abhandlungen.

Ausser den schon früher erwähnten Kohlenwasserstoffen, können jetzt noch die folgenden angeführt werden: Reines Disuberyl bleibt beim Schütteln mit Nitroschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; ist es aber mit Suberylen und dessen Polymeren verunreinigt, so wirkt die Säure sehr heftig ein, wobei eine ziemlich grosse Menge Substanz theils nitriert, theils oxydirt wird. Nach Beobachtungen von N. Kursanoff werden ferner die folgenden Kohlenwasserstoffe von Nitroschwefelsäure nicht angegriffen: Dihexanaphten, Diheptanaphten, Dimethyl-, Aethyl- und Propyl-Naphten, sowie Aethylmenthan.

Ein besonderer Versuch mit vollständig reinem Heptanaphten (Methylcyclohexan) ergab Folgendes: 2 ccm des Kohlenwasserstoffs wurden mit der gleichen Menge Nitroschwefelsäure in einem Messcylinder im Wasserbade allmählich erhitzt und die Flüssigkeiten mit einem Thermometer tüchtig umgerührt. Bei 85° trat eine ziemlich bedeutende Entwicklung von Stickoxyd ein, das Volumen des Kohlenwasserstoffs blieb aber selbst bei 2 Min. langem Schütteln des zugestopften Messcylinders, wobei die Temperatur auf 80° sank, unverändert. Auch als das Methylcyclohexan mit dem 10-fachen Volumen Nitroschwefelsäure 2½ Stunden im Rohr auf 70° erhitzt wurde, trat nur eine kleine Verminderung des Volumens ein; selbst bei 1½-stündigem Erhitzen auf 75° blieb die Einwirkung eine schwache, und erst nach 9-stündigem Erhitzen auf 75—80° war die obere Schicht verschwunden. Dieser Versuch zeigte ferner, dass die Reaction wegen der geringen Menge entwickelter Wärme nur langsam voranschreitet. Vielleicht ist die Reaction sogar eine endothermische.

Zaloziecki und Frasch haben bei der Behandlung der Fractionen vom Sdp. 45—47° bis zum Sdp. 63—65° ihres Erdöls mit Salpeterschwefelsäuremischung¹⁾ nur verschiedene Nitroparaffine (Schmp. 61—89.9°) erhalten, obwohl die Gegenwart von Benzol, Toluol und Isoxylol durch Lachovicz²⁾ in der galizischen Naphta mit Sicherheit nachgewiesen worden ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe sind übrigens in allen Naphtasorten aufgefunden worden. Benzol hätte demnach in der Fraction vom Sdp. 59—65° des von Zaloziecki und Frasch untersuchten Erdöls in grosser Menge vorhanden sein müssen; um so interessanter erscheint es, dass das von Zaloziecki und Frasch verarbeitete Naturproduct eine Ausnahme bilden sollte.

Die krystallinischen Substanzen, welche ich früher bei der Reinigung der einzelnen Fractionen mit Nitroschwefelsäure erhalten habe, identificirte ich durch ihren Schmelzpunkt mit *m*-Dinitrobenzol.

¹⁾ Sie haben eine Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40, also eine 64-procentige Säure, verwendet.

²⁾ Ann. d. Chem. 220, 188.

Die Arbeit von Zaloziecki und Frasch veranlasste mich, diese Identität noch durch andere Versuche zu controlliren. Glücklicherweise standen mir hierfür noch die seinerzeit zufällig aufbewahrten Präparate zur Verfügung¹⁾. Alle Bestimmungen sind mit dem nur bis zur neutralen Reaction ausgewaschenen Rohproduct ausgeführt. Die kleine Menge des aus der Fraction vom Sdp. 45—55^o gewonnenen Nitrokörpers schmolz bei 90—91^o. Die Verbindung aus der Fraction vom Sdp. 55—60^o schmolz bei 89—90^o und diejenige aus der Fraction vom Sdp. 60—65^o bei 90^o; 100 Th. Wasser lösten bei 99^o 0.303 Th. derselben. Das Präparat aus der Fraction vom Sdp. 70—75^o schmolz bei 89.5—90^o; 100 Th. 99-proc. Alkohols lösten bei 20^o 3.124 Th. desselben.

Die Löslichkeit des *m*-Dinitrobenzols in Wasser ist noch nicht bekannt; nach Körner²⁾ lösen 100 Th. 99.3-proc. Alkohols bei 24.6^o 5.9 Th. *m*-Dinitrobenzol.

Als ich reines *m*-Dinitrobenzol (kleine Krystalle) mit Wasser etwa 15 Min. kochte, dann schnell filtrirte und eine abgewogene Menge des Filtrats in einem Gläschen auf dem Wasserbade abdampfte, fand ich, dass 100 Th. Wasser von 99^o 0.317 Th. der Nitroverbindung aufnehmen. 100 Th. 99-proc. Alkohols lösten bei 20^o 3.265 Th. *m*-Dinitrobenzol. Letztere Zahl ermittelte ich wie folgt: Der Nitrokohlenwasserstoff wurde in warmem Alkohol theilweise gelöst, die Flüssigkeit bis zur gewöhnlichen Temperatur abgekühlt und unter zeitweiligem Umschütteln bis zum nächsten Tage stehen gelassen.

Der Schmelzpunkt und die Löslichkeit beweisen zur Genüge, dass die krystallinischen Producte, welche ich bei der Behandlung der niedrig siedenden Naphta-Destillate mit Nitroschwefelsäure nach meinem Verfahren erhielt, aus fast chemisch reinem *m*-Dinitrobenzol bestehen. Die Paraffine und Polymethylene bleiben bei diesem Verfahren unverändert.

Die HH. Zaloziecki und Frasch haben jedenfalls unter anderen Bedingungen gearbeitet als ich.

Unter Berücksichtigung des bis jetzt bekannt gewordenen That-sachenmaterials finde ich keine Veranlassung, die von mir seinerzeit gezogenen Schlüsse für untauglich zu erklären. Ich möchte aber diese Gelegenheit dazu benutzen, um nochmals darauf aufmerksam zu machen, dass die Wirkung der Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.53, falls diese Säure für sich angewendet wird, eine ganz andere

¹⁾ Seit einigen Jahren unterwerfe ich nicht mehr die einzelnen Fractionen, sondern direct die im Handel vorkommenden Naphta-Destillate der obigen Behandlung.

²⁾ vgl. Beilstein's Handbuch, 3. Aufl., Bd. II, S. 82.

ist. Werden die oben genannten Kohlenwasserstoffe mit dieser Säure geschüttelt, so zeigt sich schon bei etwa 10° eine lebhaftere Einwirkung, die Temperatur steigt schnell, und bald tritt eine heftige Reaction ein.

Moskau, $\frac{19. \text{ März}}{1. \text{ April}}$ 1902.

257. Wolf Müller: Ueber eine neue Titrationsmethode für freie und gebundene Schwefelsäure.

[Mittheilung aus der philosoph. Abtheilung des Univ.-Laborat. Freiburg i/Br.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Die bisher vorgeschlagenen Methoden der Schwefelsäuretitration benutzen Baryum- oder Blei-Salze zur Ausfällung der Schwefelsäure. Die Schwierigkeit dabei liegt darin, dass die Titration des Ueberschusses des Fällungsmittels nur auf Umwegen möglich ist. Es war deshalb wünschenswerth, ein Fällungsmittel für Schwefelsäure zu finden, das eine einfache und bequeme Zurücktitration erlaubte. Ein solches habe ich in dem Benzidinchlorhydrat gefunden, als ich gelegentlich einer Arbeit physikalisch-chemischen Inhalts¹⁾ eine einfache Bestimmung des Benzidins suchte. Die Schwerlöslichkeit des Benzidinsulfats ist schon lange bekannt; eine annähernde Bestimmung ergab, dass sich bei 25° 0.01—0.03 pCt. in Wasser lösen. Diese Löslichkeit wird nach dem Massenwirkungsgesetz durch Zusatz sowohl von Schwefelsäure als auch von Benzidinsalzen zurückgedrängt, so dass eine quantitative Ausfällung möglich ist; diese bildet die Grundlage meines Verfahrens. Die andere Grundlage liegt darin, dass Benzidinsalze von starken Säuren als Salze einer schwachen Base weitgehend hydrolysiert sind. In Folge dessen lässt sich die in einem Benzidinsalz gebundene Säure mit Barytwasser oder Natronlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator vollständig scharf titrieren. Die Umsetzungsgleichung für ein beliebiges Sulfat und Benzidinchlorhydrat lautet folgendermaassen:



Es fällt also für jedes Aequivalent Schwefelsäure ein Aequivalent Benzidin aus; gleichzeitig verschwinden die am Benzidinchlorhydrat gebundenen Wasserstoffionen aus der Lösung. Verwendet man eine gemessene Menge Benzidinchlorhydrat im Ueberschuss und bestimmt

¹⁾ Es handelt sich um die Geschwindigkeit der Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, über die später berichtet werden soll.