

bei Anwesenheit von mehr als 4 % Stickstoff. Die Angabe der Literatur, daß Spuren von Stickstoff das Argon-Spektrum zum Verschwinden bringen; gilt für unsere Anordnung sicher nicht.

2. Es wurden elektrodenlose Röhren mit verschiedenen Formen der Außenbelegung konstruiert und elektrodenlose Vergleichsröhren mit Argon von der Dichte 19.94 (wenn die Dichte des Sauerstoffs willkürlich gleich 16 gesetzt wird) hergestellt, mit Gasdrucken von 3 mm, 0.3 mm und 0.03 mm Hg.

3. Die stille, elektrische Durchladung von reirem Wasserstoff, reinem Argon und einem Gemisch aus Wasserstoff und Argon bei der Temperatur der flüssigen Luft ergab in keinem Falle eine Volumänderung, aus der man auf Bildung neuer Moleküle schließen könnte.

4. Versuche mit Titan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut ergaben mit Sicherheit nur die Bildung von Nitriden neben Metall. Deren Entstehung erklären wir uns vorerst aus Spuren von in den Apparat eingedrungener Luft.

5. Die Nitride von Zinn, Blei, Antimon und Wismut geben beim Glühen im Vakuum ihren Stickstoff als N_2 ab und liefern mit Säuren Ammoniumsalze.

694. Wilhelm Steinkopf: Zur Nitromethan-Darstellung.

[Aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 12. Dezember 1908.)

Zu meinen Arbeiten über Nitroacetonitril benötige ich in großer Menge Nitromethan. Dessen Darstellung aus chloressigsäurem Kalium und Kaliumnitrit ist von Preibisch¹⁾ beschrieben worden. Preibisch gibt auf 1 Teil Kaliumchloracetat 3 Teile Kaliumnitrit an und empfiehlt die Anwendung einer verdünnten Lösung, da bei konzentrierterer Lösung zu starkes Schäumen und Steigen der Masse eintritt. Er warnt davor, mehr als 100 g Chloressigsäure auf einmal in Reaktion treten zu lassen; bei dieser Menge sei die Ausbeute nahezu die Hälfte, bei Anwendung von 250—300 g aber nur $\frac{1}{3}$ der Theorie.

Diese Vorschrift hat W. Meister²⁾ näher präzisiert, indem er angibt, man solle auf 100 g Chloressigsäure in 200 g Wasser 62 g Kalilauge in 100 g Wasser und 300 g Kaliumnitrit in 500 g Wasser verwenden. Als Ausbeute bezeichnet er 33.5 g.

¹⁾ Preibisch, Journ. für prakt. Chem. [2] 8, 310 [1874].

²⁾ Meister, Methazonsäure, Dissertation (Zürich 1906), 55.

Diese Darstellungsmethode erschien mir von vornherein nicht sehr praktisch. Zunächst konnte ich keinen Grund für den großen Überschuß an Kaliumnitrit finden (ber. auf 100 g Chloressigsäure — 90 g Kaliumnitrit). Sodann erschien mir die große Verdünnung unzweckmäßig, da die Destillation so bedeutender Wassermengen sehr viel Zeit beansprucht. Schließlich hoffte ich, bei Anwendung einer stärkeren Konzentration auch größere Mengen auf einmal unbeschadet der Ausbeute verarbeiten zu können. Diese Annahmen sind durch den Versuch bestätigt worden. Nach der neuen Methode habe ich aus 800 g Chloressigsäure, die in 4 Portionen zu je 200 g verarbeitet wurden, ohne besonders vorsichtiges Arbeiten 254 g reines Nitromethan erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 49% der Theorie, wie sie besser auch Preibisch bei Anwendung der alten Vorschrift nicht erhalten hat. Die Methode hat aber noch einen großen Vorzug. Beim Arbeiten nach der alten Vorschrift entsteht eine große Menge Blausäure, die die Darstellung von Nitromethan äußerst unangenehm macht; diese Blausäure-Entwicklung ist nach der neuen Methode so gering, daß sie kaum störend wirkt.

Zu einer Lösung von 200 g Monochloressigsäure in 200 g Wasser werden 146 g Kaliumcarbonat, in 200 g Wasser gelöst, unter eventueller Wasserkühlung gegeben. Der zuerst ausgeschiedene Niederschlag löst sich nach Zugabe der ganzen Carbonatlösung bei kräftigen Schütteln wieder auf. Nach Zufügung einer Lösung von 300 g Kaliumnitrit in 300 g Wasser wird die Mischung in einem 3-l-Rundkolben mit absteigendem Kühler erhitzt, bis eine Kohlendioxyd-Entwicklung einzusetzen beginnt. Jetzt wird die Flamme sofort entfernt, da sonst die Reaktion zu heftig wird. Die Reaktionswärme genügt, um längere Zeit die Flüssigkeit in mäßigem Sieden zu erhalten, wobei mit den Wasserdämpfen Nitromethan übergeht. Läßt die Reaktion nach, so erhitzt man mit der Flamme so lange, bis ein Stoßen des Kolbeninhalts weiteres Destillieren unmöglich macht. Das übergehende Nitromethan wird, wie bei Preibisch angegeben, möglichst rasch vom Wasser getrennt; die wäßrigen Destillate werden noch 2—3-mal destilliert. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wird das Nitromethan unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd rektifiziert.

Man kann sich nach dieser Vorschrift an einem Tage leicht bis zu 400 g Nitromethan darstellen.