

Zusammenhänge mit dem Alkali dies bewirkt, haben Warburg und Ihmori eingehend ausgeführt¹⁾. Ich will dem nur hinzufügen, wie sich die Gläser nach dieser Reaction sortiren. Dieselben seien einige Zeit gewässert, mit destillirtem Wasser gespült und an der Sonne, am Ofen oder dergl. getrocknet. Im ersten Anfang isoliren dann alle gut; nach einiger Zeit aber treten bedeutende Unterschiede auf. Ganz schlechte Gläser sind dann daran zu erkennen, dass sie ein Goldblatt-Elektroskop bei einer Luftfeuchtigkeit von 50—60 pCt. fast momentan, bei 40—50 pCt. in kurzer Zeit (etwa 1 bis 2 sec.) entladen. Bei mittleren Gläsern, auch Bleikrystall- und Jen. Thermometerglas verschieben sich diese Zustände auf 70—80 bezw. 60 bis 70 pCt. Gehlberger Glas isolirte bis 40 pCt. vollkommen, bei 60 pCt. noch recht gut und entlud selbst bei 80 pCt. erst in einigen Sekunden. Bei böhmischem Kaliglas, welches wenigstens bezüglich der gelösten Alkalimenge zu den guten Gläsern zu rechnen ist, traten die ersten Spuren der Leitung oberhalb 50 pCt. ein und bis 75 pCt. war die Isolation noch eine recht gute. Obenan stand das Jenaer alkalifreie Glas, welches bis über 60 pCt. vollkommen und selbst bei 80 pCt. noch recht gut isolirte.

Es wäre recht zu wünschen, dass das letztgenannte Glas wenigstens für einige Zwecke im Handel zugänglich gemacht würde.

Strassburg, 10. December 1893.

567. Paul Duden: Ueber das Dinitromethan.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 11. December.)

Von den Nitrosubstitutionsproducten der Fettreihe ist das Dinitromethan bisher in freiem Zustand nicht bekannt geworden.

Nach den Angaben Chancel's²⁾ entsteht zwar bei der Destillation von Aceton mit concentrirter Salpetersäure eine ölige, leicht zersetzliche Säure, der er auf Grund der Analyse des Silbersalzes die Formel des Dinitromethans beilegt. Diese Angabe ist indess, wohl wegen ihrer Unbestimmtheit, nicht in die chemischen Handbücher aufgenommen worden³⁾. Auch haben neuere Forscher⁴⁾ die Einwirkung

¹⁾ Warburg und Ihmori, Wiedem. Ann. 27, 481, 1886.

²⁾ Compt. rend. 86, 1405 und Jahresbericht für 1878, 694.

³⁾ Vergl. Beilstein's Handbuch III. Aufl. 1, 203. Siehe auch diese Berichte 25, 2635.

⁴⁾ Behrend und Schmitz, Ann. d. Chem. 277, 314; Hell und Kitzrowsky, diese Berichte 24, 979.

von Salpetersäure auf Aceton unter den verschiedensten Bedingungen studirt, ohne in den dabei erhaltenen Producten Dinitromethan nachweisen zu können. Jedenfalls eignet sich diese sehr stürmische Reaction nicht zur Darstellung des, wie ich unten zeigen werde, ausserordentlich unbeständigen Dinitromethans.

Das Kaliumsalz dieser Verbindung erhielt Villiers¹⁾ beim vorsichtigen Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit Ammoniak versetzte wässrige Lösung des Kaliumbromdinitromethans, sowie in Form eines Doppelsalzes mit Kaliumsulfat, beim Zusammenreiben des Kaliumbromdinitromethans mit gepulvertem Kaliumsulfid. Nach seinen Angaben ist das Kaliumdinitromethan eine sehr unbeständige Verbindung, die sich schon im Laufe weniger Tage unter Bildung von Bicarbonat zersetzt. Concentrirte und verdünnte Säuren sollen es unter Explosion zerstören.

Dem ganz reinen Salz kommt indess diese leichte Zersetzlichkeit nicht zu. Es lässt sich an der Luft monatelang ohne Veränderung aufbewahren, und nur im geschlossenen Gefäss beginnt nach einiger Zeit eine oberflächliche Zersetzung, die sich durch Dunkelfärbung der Krystalle und Bildung von Ammoniak bemerkbar macht. Zu seiner Darstellung eignet sich am besten die Reduction des Dibromdinitromethans mit einer stark alkalischen Arsenigsäurelösung.

Folgendes Verfahren liefert etwa 70 — 80 pCt. der theoretischen Ausbeute an reinem bromfreiem Kaliumsalz:

2 Theile Dibromdinitromethan, dargestellt durch Destillation von Tribromanilin mit concentrirter Salpetersäure²⁾ und gereinigt durch zweimalige Destillation mit Wasserdampf, werden in kleinen Portionen zu einer kalt gehaltenen Lösung von 3 Theilen arseniger Säure und 6 Theilen Aetzkali in 6 — 8 Theilen Wasser zugefügt. Unter starker Erwärmung löst sich das Oel, während sich das Kaliumsalz des Monobromdinitromethans am Boden des Gefässes als gelbe Krystallmasse ausscheidet. Gleichzeitig beginnt auch die Reductionswirkung der arsenigen Säure und die Bildung des viel heller gefärbten Kaliumdinitromethans. Ist alles Dibromdinitromethan eingetragen, so lässt man unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen und erwärmt schliesslich kurz am Rückflusskühler. Unter lebhafter Erwärmung vollzieht sich die Reduction, die ausgeschiedenen Kaliumsalze gehen in Lösung und der stechende Geruch des Dibromdinitromethans verschwindet, während gleichzeitig Ammoniak entweicht.

Nach dem Abkühlen fällt das Kaliumdinitromethan als hellgelbes Krystallpulver aus und wird durch zweimalige Krystallisation aus wenig kochendem Wasser völlig rein erhalten.

¹⁾ Bull. de la soc. chim. 41, 282, 43, 322.

²⁾ Diese Berichte 15, 471.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K}$.

Procente: C 8.33, H 0.69, N 19.44, K 27.08.

Gef. » » 8.39, » 0.99, » 19.1, » 26.92.

Das Salz krystallisirt in prächtigen derben Prismen, die dem monoklinen System¹⁾ angehören.

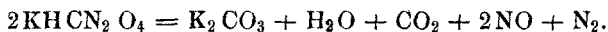
Löslichkeit in Wasser:

1 Theil Salz löst sich in 43 Theilen Wasser von 15°,

» » » » » 1.9 » » » 100°.

Die wässrige Lösung reagirt neutral.

In der Capillare erhitzt, verpufft es lebhaft bei ca. 205°. Um die hierbei entstehenden Producte zu untersuchen, wurden 0.1—0.2 g des Salzes in einem mit Kohlensäure gefüllten geschlossenen Glasrohr, das an beiden Enden capillar ausgezogen war, durch Erhitzen mit freier Flamme zum Verpuffen gebracht und das gebildete Gas durch einen Kohlensäurestrom in ein mit Kalilauge gefülltes Eudiometer übergetrieben. Es erwies sich als ein Gemenge von Stickstoff und Stickoxyd, während im Rückstand neben Carbonat Kaliumnitrit nachzuweisen war. Die Zersetzung entspricht mithin wohl annähernd der Gleichung:



Einwirkung verdünnter Säuren auf das Kaliumdinitromethan.

Concentrirte und mässig verdünnte Säuren zersetzen das Kaliumdinitromethan bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Bildung nitroser Dämpfe, während bei Anwendung sehr stark verdünnter Säuren ein Theil des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird. Operirt man dagegen in der Kälte, so gelingt die Abscheidung des Dinitromethans, ohne dass eine Spur Gasentwicklung eintritt.

Zu seiner Gewinnung wird das Kaliumsalz am besten in wenig Eiswasser suspendirt, mit Aether überschichtet und tropfenweise unter gutem Umschütteln kalte verdünnte Schwefelsäure zugegeben, bis die Lösung farblos geworden ist. Die mit Chlorcalcium sorgfältig getrocknete ätherische Lösung hinterlässt beim Abdunsten in der Kälte das Dinitromethan als schwach gelblich gefärbtes Oel von eigenthümlich säuerlichem Geruch, das sich indess schon bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten unter lebhafter Gasentwicklung zersetzt.

Die Verbindung ist so unbeständig, dass sie in unverdünntem Zustand überhaupt nicht lange aufgehoben werden kann. Selbst in ein Glasrohr eingeschmolzen, zersetzt sie sich nach kurzer Zeit zu gasförmigen Producten, während gleichzeitig geringe Spuren eines

¹⁾ Eine genauere Krystallbestimmung verdanke ich Herrn Professor Dr. Kalkowsky.

festen Körpers hinterbleiben. Dagegen ist ihre ätherische oder Benzol-lösung beliebig lange haltbar, beim Kochen verflüchtigt sich das Dinitromethan sogar unzersetzt mit den Benzoldämpfen. Auch mit Wasserdämpfen geht ein kleiner Theil unverändert über. In einer Kältemischung ist es bei -15° noch nicht erstarrt.

Die grosse Unbeständigkeit des Dinitromethans erscheint sehr auffallend gegenüber den Eigenschaften der beiden höheren Homologen. Letztere sind nach ter Meer ²⁾ ölige Flüssigkeiten, die bei 185° resp. 189° unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren. Es erinnert diese grosse Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften von Dinitromethan und Dinitroäthan an die ähnliche Erscheinung beim Formaldehyd und Acetaldehyd.

Bei der leichten Zersetzlichkeit der Substanz, welche sich in einer Kältemischung längere Zeit unverändert erhält, bei Zimmertemperatur indess, wie erwähnt, schon nach einigen Minuten sich zersetzt, musste ich auf eine Kohlenwasserstoffbestimmung verzichten. Dagegen konnte der Stickstoffgehalt annähernd bestimmt werden bei Anwendung eines Kunstgriffes. Das stark abgekühlte Dinitromethan wurde rasch in ein Gläschen eingewogen und darauf sofort mit wenig Aether verdünnt. Diese Lösung wurde dann ins Verbrennungsrohr eingebracht. Es wurden so 25.63 pCt. Stickstoff gefunden, während sich für die Formel des Dinitromethans 26.98 pCt. berechnen. Ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel wurden selbst bei raschem Arbeiten 6—8 pCt. Stickstoff zu wenig gefunden.

Dass in dieser leicht zersetzlichen Verbindung wirklich das freie Dinitromethan vorliegt, geht mit Sicherheit aus ihren Reactionen hervor. Beim Uebergiessen mit Bromwasser wird sie in das Dibromdinitromethan zurückverwandelt, das sich sofort durch seinen charakteristischen stechenden Geruch verräth und leicht durch Ueberführung in das gut krystallisirende Kaliumsalz des Monobromdinitromethans identificirt werden kann. Man erhält ferner durch Ausschütteln der ätherischen Lösung des Dinitromethans mit Metallhydroxyden und Carbonaten — die Säure vermag Kohlensäure, schweflige Säure und salpetrige Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen — eine Reihe gut charakterisirter Salze, die scharfe analytische Zahlen liefern.

Das Kaliumsalz, aus der Säure dargestellt, zeigt die Eigenschaften und Zusammensetzung des direct durch Reduction des Dibromdinitromethans erhaltenen Salzes.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{K}$.

Procente: K 27.08.

Gef. » » 26.92.

¹⁾ Ann. d. Chem. 180, 1.

Das Ammoniaksalz krystallisirt aus Alkohol-Aether in feinen hellgelben Nadelchen, die frisch dargestellt in der Capillare gegen 105° verpuffen. Schon nach wenigen Stunden beginnt es sich zu zersetzen, die Analyse lieferte deshalb nur annähernd stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $\text{CH}_5\text{N}_3\text{O}_4$.

Procente: C 9.76, H 4.07, N 34.15.

Gef. » » 10.42, » 4.02, » 33.03.

Das Phenylhydrazinsalz fällt beim Versetzen einer ätherischen Lösung des Dinitromethans mit Phenylhydrazin in intensiv gelb gefärbten Nadelchen aus, die bei 101° unter Gasentwicklung schmelzen.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$.

Procente: N 26.17.

Gef. » » 26.1.

Das Kupfersalz ist in Wasser mit hellgrüner Farbe löslich. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Stehen nach kurzer Zeit unter Gasentwicklung und Abscheidung von basischem Carbonat.

Das Baryumsalz kommt aus der sehr concentrirten wässrigen Lösung in scharf ausgebildeten hellgelben Nadeln, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Analyse: Ber. für $\text{Ba}(\text{CHN}_2\text{O}_4)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Procente: Ba 35.77.

Gef. » » 36.00, 36.20.

Es ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen im Reagensglas verliert es zunächst Wasser, wobei es sich dunkelgelb färbt, und detonirt dann beim weiteren Erhitzen sehr heftig.

Das Silbersalz wird am besten durch Umsetzung des Kaliumsalzes mit einer concentrirten Silbernitratlösung gewonnen und krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden gelbgrünen Blättchen, die äusserst lichtempfindlich sind.

Analyse: Ber. für $\text{CHN}_2\text{O}_4\text{Ag}$.

Procente: Ag 50.7.

Gef. » » 50.4.

Schon beim Kochen einer wässrigen Lösung erleidet es nach kurzer Zeit unter Abscheidung von metallischem Silber Zersetzung. In der Capillare erhitzt, zeigt das frisch dargestellte Präparat den Zersetzungspunkt 135° . Grössere Mengen explodiren beim Erhitzen sehr lebhaft, auch in Berührung mit starker Salzsäure verpufft es unter Feuererscheinung. Es reagirt ferner schon in der Kälte mit einer Reihe halogenhaltiger Substanzen unter Abscheidung von Halogensilber. In analysenreinem Zustand wurden bisher nur die Producte der Umsetzung mit Jodmethyl und Jodäthyl erhalten.

Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz.

Trägt man das frisch dargestellte Silbersalz in kleinen Portionen in überschüssiges Jodmethyl ein, so findet momentan unter Erwärmung Umsetzung statt, ohne dass Gasentwicklung bemerkbar wird. Nach kurzem Stehen wird vom ausgeschiedenen Jodsilber abfiltrirt, das überschüssige Jodmethyl im Wasserbad abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit wenig Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von Kalilauge fällt aus der alkoholischen Lösung ein gelbes, in Nadeln krystallisirendes Kaliumsalz aus, das nach dem Umkrystallisiren aus Wasser die Zusammensetzung des Kaliumdinitroäthans ¹⁾ zeigt.

Analyse: Ber. für $C_2H_3N_2O_4K$.

Procente: K 24.68.

Gef. » » 24.76.

In ganz analoger Weise wurde aus Jodäthyl das Kaliumsalz des Dinitropropans ²⁾ gewonnen.

Analyse: Ber. für $C_3H_5N_2O_4K$.

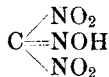
Procente: K 22.67.

Gef. » » 22.61.

Beide Umsetzungen scheinen indess nicht glatt zu verlaufen, da zunächst erhaltene ölige Reactionsproduct enthält vielmehr Bestandtheile, die sich schon bei Wassertemperatur unter Entwicklung nitroser Dämpfe zersetzen.

Einwirkung von salpetriger Säure auf das Dinitromethan.

Nach den Untersuchungen V. Meyer's ³⁾ werden die primären Nitrokohlenwasserstoffe der Fettreihe durch salpetrige Säure in Nitrosäuren übergeführt. Man sollte demnach bei dem die Methylengruppe enthaltenden Dinitromethan durch Einwirkung von salpetriger Säure die Bildung einer Nitrosäure der Formel



(Isonitrosodinitromethan)

erwarten. Versetzt man zur Gewinnung derselben die eiskalte, angesäuerte und mit Aether überschichtete Lösung des Kaliumdinitromethans allmählich unter kräftigem Durchschütteln mit der berechneten Menge Nitrit, so wird das Dinitromethan vollständig in eine ätherlösliche Säure verwandelt, die von Alkali mit intensiv blutrother

¹⁾ Annalen der Chemie 181, 4.

²⁾ Beim Uebergiessen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure schied sich die freie Nitrosäure in farblosen Oeltröpfchen ab, ohne dass, wie beim Dinitromethan, Gasentwicklung stattfand. Eine Siedepunktsbestimmung war bei der geringen Substanzmenge leider nicht auszuführen.

³⁾ Ann. d. Chem. 175, 88.

Farbe aufgenommen wird. Aus ihrer ätherischen Lösung lässt sich die Säure auch durch Abdunsten des Aethers in der Kälte nicht isoliren, ohne dass Zersetzung eintritt. Um analysirbare Derivate zu erhalten, wurde deshalb die frisch dargestellte Aetherlösung mit einer unzureichenden Menge Natriumbicarbonat ausgeschüttelt und die so erhaltene wässrige Lösung des Natriumsalzes im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet. Es hinterblieb eine dunkelrothe Krystallmasse, die indess stark mit Nitrit durchsetzt war. Versuche, daraus mit Alkohol-Aether ein einheitliches Product zu isoliren, führten nicht zum Ziel. Ebenso wenig gelang es, das Silbersalz, das beim Schütteln der ätherischen Säurelösung mit feuchtem Silberoxyd als grau gefärbter Niederschlag ausfiel, frei von Nitrit zu erhalten. Aehnliche Erfahrungen hat V. Meyer mit den Salzen der um eine Nitrogruppe ärmeren Methylnitrolsäure gemacht, die nach seinen Angaben auch selbst so unbeständig ist, dass sie sich ohne Zersetzung höchstens 24 Stunden aufbewahren lässt. Diese leichte Zersetzlichkeit würde einem analog constituirten Dinitrokörper wohl in noch höherem Maass zukommen. Nach den oben angeführten Versuchen muss es einstweilen unentschieden bleiben, ob die mit salpetriger Säure behandelte Aetherlösung des Dinitromethans die entsprechende Nitrolsäure enthält. Die intensiv blutrothe Färbung der Alkalisalze, die V. Meyer als besonders charakteristisch für die Nitrolsäuren bezeichnet und die auch hier mit derselben Empfindlichkeit auftritt, lässt es indess als sehr wahrscheinlich erscheinen.

Reduction des Dinitromethans.

Während die in saurer Lösung wirkenden Reductionsmittel zur Abspaltung von Ammoniak führen, gelingt es, durch Natriumamalgam in der Kälte ein stickstoffreiches Reductionsproduct aus dem Dinitromethan zu erhalten.

Zur Darstellung desselben wurden 4 g fein gepulvertes Kaliumdinitromethan in wenig Eiswasser suspendirt und allmählich 180 g 3 procentiges Natriumamalgam zugegeben. Das Amalgam zerfliesst rasch, ohne dass eine Spur Gasentwicklung bemerkbar wird. Gleichzeitig färbt sich die alkalische Lösung intensiv rothbraun. Nach vollendeter Reduction wurde vom Quecksilber getrennt, die alkalische Lösung mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Farbe in Hellgelb umschlägt, und dreimal mit Aether ausgezogen. Nach dem Abreiben des Aethers aus einem mässig¹⁾ warmen Wasserbade hinterblieb ein gelbgefärbter, fester Rückstand, dem ein intensiver Blausäuregeruch anhaftete. Zur Reinigung wurde er aus warmem Aether, der einen Theil ungelöst liess, umkrystallisirt. Auf diese Weise er-

¹⁾ Bei höherer Temperatur tritt zuweilen plötzlich lebhaftere Gasentwicklung und Zersetzung ein.

hält man ein in feinen gelben Nadelchen krystallisirendes Product. Die Analyse ergab Zahlen, die auf die Zusammensetzung $\text{CH}_2 \text{N}_2 \text{O}$ deuteten, indess zeigten, dass die Substanz noch nicht rein war. Sie wurde deshalb nochmals mit Aether unter Zusatz von etwas Alkohol aufgenommen und die alkoholisch-ätherische Lösung durch Einleiten von gasförmigem Ammoniak gefällt. Der gelbgefärbte Niederschlag — wahrscheinlich ein Ammoniaksalz — verwandelt sich beim Stehen über Schwefelsäure in die freie Säure zurück. Eine Stickstoffbestimmung ergab jetzt:

Analyse: Ber. für $\text{CH}_2 \text{N}_2 \text{O}$.

Procente: N 48.28.

Gef. » » 48.08.

Die Verbindung verpufft, ohne vorher zu schmelzen, bei etwa 98° . Sie ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich schwer löslich in Aether, unlöslich in Benzol. Alkalien und Barytwasser lösen sie mit orangerother Farbe, mit Phenylhydrazin liefert sie ein in Nadelchen krystallisirendes, leicht ätherlösliches Derivat.

Nach der Zusammensetzung und ihren Eigenschaften stellt die Verbindung die Methylazaurolsäure dar, die V. Meyer und Constam¹⁾ bereits vor längerer Zeit durch Reduction der Methylnitrolsäure erhielten, indess aus Mangel an Material nicht völlig analysenrein darstellen konnten. Ihre Bildung aus Dinitromethan entspricht durchaus der von ter Meer²⁾ beobachteten Entstehung der Aethylnitrolsäure bei der Reduction des Dinitroäthans mit Natriumamalgam. Leider ist die Ausbeute an Methylazaurolsäure auch bei der Darstellung aus Dinitromethan so schlecht, dass eine genauere Untersuchung dadurch sehr erschwert wird. Aus 12 g Kaliumdinitromethan wurden höchstens 0.4 g rohe Azaurolsäure erhalten.

Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Dinitromethan.

Versetzt man die Eisessiglösung des Kaliumdinitromethans mit überschüssigem in Eisessig gelösten Diazobenzolsalz, so färbt sich die klare Flüssigkeit gelbroth und nach kurzer Zeit beginnt die Krystallisation des aus orangerother Nadelchen bestehenden Reactionproductes.

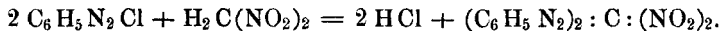
Durch Fällen mit Wasser wird die Ausscheidung vervollständigt

Bei Anwendung von absolut reinem, anilinfreiem Diazobenzolsalz ist die entstehende Verbindung sofort analysenrein, während bei geringer Verunreinigung des Diazobenzolsalzes harzige Producte ausfallen, die leicht zersetzlich sind und sich durch Umkrystallisiren schlecht reinigen lassen. Die reine Verbindung zeigt die Zusammen-

¹⁾ Ann. d. Chem. 214, 335.

²⁾ Ann. d. Chem. 181, 13.

setzung eines Dinitromethan-Bisazobenzols, ist also durch Eintritt zweier Diazobenzolreste in das Dinitromethan entstanden:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}$.

Procente: C 49.69, H 3.19, N 26.75.

Gef. » » 49.64, 49.53, » 3.13, 3.27, » 27.03.

Die gelben Krystalle schmelzen bei 75° unter Gasentwicklung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten z. Th. wieder erstarrt. Die dabei entstehenden Producte wurden nicht näher untersucht.

Das Dinitromethanbisazobenzol ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, auch Wasser löst es in mässiger Wärme ohne Zersetzung auf. Beim Kochen der Lösungen tritt leicht Verharzung ein, auch Alkalien zersetzen es beim Erhitzen.

Die Entstehung einer Formazylverbindung, die bei der Einwirkung von überschüssigem Diazobenzolsalz auf Dinitromethan erwartet werden sollte, habe ich nicht beobachten können. Offenbar vermag der Diazobenzolrest die Nitrogruppen nicht zu verdrängen.

Es liegt hier also sehr wahrscheinlich eine echte gemischte Azoverbindung vor. Das Studium des Dinitromethans und seiner Derivate wird fortgesetzt.

568. Em. Schöne: Zur Frage über das Vorkommen des Wasserstoffhyperoxyds in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen.

(Eingeg. am 7. December.)

Nachdem seit dem Jahre 1863 von verschiedenen Forschern (Meissner, Schönbein, H. Struve, Werner Schmid und Goppelsroeder) die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds in atmosphärischen Niederschlägen in einzelnen Fällen an verschiedenen Orten der Erdoberfläche sicher festgestellt war, habe ich¹⁾ in den Jahren 1874 und 1875 in der Umgegend von Moskau eine ausführliche, systematische Untersuchung ausgeführt, zur Feststellung der Gesetzmässigkeiten, denen die Schwankungen der Mengen des in der Luft und deren Niederschlägen vorkommenden Hyperoxyds unterworfen sind.

¹⁾ Em. Schöne. Diese Berichte 7, 1693; 11, 481, 561, 874 und 1028. — Vergl. auch S. Kern, welcher in der Umgegend von St. Petersburg einige Beobachtungen gemacht hat, in Chem. News 37, 35; 1878.