

einem einfachen Verhältnisse nicht die Rede sein kann, und dass das sogenannte Gesetz der multiplen Drehungen, anstatt bestimmt festgestellt zu sein, immer noch sehr fraglich bleibt und einer festen wissenschaftlichen Grundlage gänzlich entbehrt; denn bei allen früher dafür angeführten Belegen findet man die grösste Willkür und ein vollkommenes Missverständniss dessen, was zur Feststellung eines Naturgesetzes gefordert wird. Es handelt sich dabei meistens um eine sehr rohe Vergleichung einiger Zahlen unter einander, wobei oft nicht einmal gefragt wurde, welches Zutrauen die benutzten Beobachtungen verdienten und innerhalb welcher Grenzen dieselben genau waren.

2) Die zweite Bemerkung, welche ich zu machen mir erlaube, hat eine allgemeinere Tendenz und bezieht sich auf das willkürliche Abrunden und Abkürzen der Zahlen. Soviel ich weiss, gilt in den Naturwissenschaften noch immer die allgemeine Regel, dass man beim Benutzen numerischer Resultate, um daraus Schlüsse zu ziehen, keine Differenzen vernachlässigen darf, welche die Beobachtungsfehler an Grösse übertreffen. Behält man diese Regel nicht im Auge, so ist die Thür für die grösste Willkür geöffnet, und man wird sehr leicht verleitet, weiter zu gehen, als man gehen darf. Wenn wir jetzt fragen, wie gross die Genauigkeit ist, die von Landolt bei seinen Versuchen erreicht wurde, so stellt sich aus den von ihm gemachten Mittheilungen heraus, dass diese beim Gebrauch einer Flüssigkeitssäule von 100 C. wenigstens $\frac{1}{100}$ betragen haben muss; bei vielen Beobachtungen wird sie ohne Zweifel weit grösser gewesen sein ($\frac{1}{400}$ — $\frac{1}{500}$). Dennoch nimmt Landolt keinen Anstand, bei der Abrundung seiner Zahlen zu den ganzen Zahlen 2 und 3 Grössen zu vernachlässigen welche $\frac{1}{40}$, $\frac{1}{15}$, ja sogar einmal $\frac{1}{12}$ des ganzen Quantum, worum es sich handelt, betragen. Ich kann also nicht umhin, auch aus diesem Grunde die Zulässigkeit des von Landolt aus seinen Ergebnissen gezogenen Schlusses in Abrede zu stellen.

Delft, 22. September 1873.

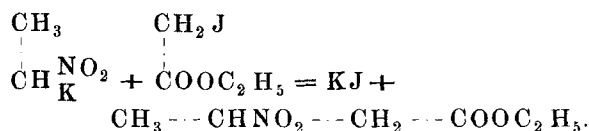
326. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 30. September.)

Nachdem wir in unserer letzten Mittheilung¹⁾ die Bromverbindungen des Nitroäthans beschrieben, haben wir uns eingehend mit dem Studium der Umsetzungen beschäftigt, die durch Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 94.

von organischen Bromüren oder Jodüren auf die Metallderivate des Nitroäthans bewirkt werden. Unsere Hoffnung, auf diese Art eine allgemeine Synthese kohlenstoffreicherer Nitroverbindungen zu begründen, hat sich bisher nicht bestätigt, indem in den meisten Fällen die zu erwartende einfache Reaction nicht eintritt. Mit besonderer Sorgfalt haben wir die Einwirkung von Jodessigäther auf eine Lösung von Nitroäthan in der aequivalenten Menge alkoholischen Kalis untersucht; wir hofften so Nitrobuttersäureäther zu erhalten, gemäss der Gleichung:



Beim Vermischen findet anfangs keine Reaction statt, nach einigen Minuten beginnt dieselbe von selbst und vollendet sich unter lebhaftem freiwilligem Sieden und reichlicher Abscheidung von Jodkalium. Wasser fällt ein braunes, noch jodhaltiges Oel, das nach nochmaliger Behandlung mit alkoholisch-kalischer Nitroäthanlösung jodfrei war. Dasselbe enthält ausser etwas Nitroäthan reichliche Mengen eines stickstoffhaltigen, obstartig riechenden Oels, das um 200° unter Zersetzung siedet. Auch bei einem Versuche, es im Körner'schen Vacuum zu destilliren, wurde es grösstentheils zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar. Eine Reinigung desselben war also nicht ausführbar. — Mit Zinn und Salzsäure reducirt, gab es eine schwarze, schmierige Masse, aus der keine Amidobuttersäureverbindung erhalten werden konnte. Durch Behandlung mit siedendem Barytwasser gab das Oel neben etwas stickstoffhaltigem, leicht flüchtigem Produkt (Nitropopan?) nur kohlen-sauren Baryt und braune Schmiere, aber kein Bariumsalz einer Nitrosäure.

In ähnlicher Weise verliefen die meisten synthetischen Versuche, die mit andern Jodüren und Bromüren begonnen wurden; es trat zwar immer Abscheidung von Brom- oder Jod-Metall ein, doch liessen sich keine charakterisirten organischen Verbindungen erhalten. Die Einwirkung von Jodbenzyl, welche bessere Resultate verspricht, sind wir noch beschäftigt zu untersuchen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Das Nitroäthan durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure weiter zu nitriren, ist uns noch nicht gelungen. Dagegen hat die Einwirkung von Schwefelsäure allein unser Interesse längere Zeit in Anspruch genommen. Es entstehen hierbei mindestens drei verschiedene Säuren, von denen wir zwei im reinen Zustande erhalten und analysirt haben; auch ist es uns gelungen, die Bedingungen auf-

zufinden, unter denen die eine oder die andere vorzugsweise entsteht, und in diesem Sinne sollen unsere Resultate im Folgenden beschrieben werden.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.

Nitroäthan wurde unter Abkühlung in rauchender Schwefelsäure gelöst. Wird die vollkommen homogene Mischung, welche sich ohne jede Gasentwicklung gebildet hatte, ganz gelinde erwärmt, so tritt eine äusserst stürmische, von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, nach deren Beendigung die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser gegossen und mit Bariumcarbonat neutralisirt wird.

Die vom Bariumsulfat heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine reichliche Krystallisation atlasglänzender Blättchen ab, die Mutterlauge liefert noch mehr davon. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das Salz leicht rein erhalten und erwies sich als das Bariumsalz der Aethylendisulfosäure.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba:	42.15	42.70
S:	19.70	20.29

Das leicht lösliche Bleisalz bildet schuppenförmige Krystalle, in denen wir (lufttrocken) 2 Moleküle $H_2 O$ fanden. (Husemann fand $1\frac{1}{2} H_2 O$.)

	Berechnet für:	Gefunden.
$C_2 H_4$	$\left\{ \begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3 \end{array} \right\} Pb + 2 H_2 O$	8.55
$H_2 O$:		

Auch das Silber- und Ammoniumsalz wurden krystallisirt erhalten. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure erstarrte über Schwefelsäure zu mehr als zolllangen, fast fingerdicken äusserst zerfliesslichen Prismen, die bei 92° schmolzen, während Husemann den Schmelzpunkt bei 94° beobachtete.

Einwirkung von englischer Schwefelsäure.

Nitroäthan löst sich leicht in englischer Schwefelsäure auf¹⁾ und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Hat man keinen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt, so tritt namentlich bei grösseren Mengen Nitroäthan nach einiger Zeit von selbst eine stürmische Reaction ein, bei welcher ein grosser Theil des Materials und Produktes verloren geht. Dies lässt sich aber vermeiden, wenn man einen sehr

¹⁾ Enthält das Nitroäthan noch Spuren von Jod, so ist die Lösung intensiv roth, bei reinem Nitroäthan farblos. Dies Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden.

grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (etwa das 15-fache Gewicht) anwendet (wobei dieser gewissermassen als Verdünnungsmittel der Mischung wirkt) und in kleinen Portionen arbeitet. Von selbst tritt dann gar keine Reaction ein; dieselbe vollzieht sich aber glatt und ohne jede Bräunung, wenn man die Mischung vorsichtig einige Minuten im Sieden erhält. Man bereitet nunmehr, wie gewöhnlich, das Bariumsalz durch Neutralisation mit reinstem Barythydrat (auch die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein); das Bariumsalz lässt sich nun fast bis zur Trockne eindampfen, ohne dass sich etwas ausscheidet, es ist also keine Spur Aethylendisulfosäure entstanden. Das Salz wurde aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. Wir fanden in demselben keinen Stickstoff, dagegen Schwefel und zweifelten daher anfangs nicht, es mit einer Sulfosäure zu thun zu haben; durch Fällung mit salpetersaurem Silber wurde das Silbersalz bereitet, welches ebenfalls Schwefel enthielt, aber eine so frappante Aehnlichkeit mit essigsäurem Silber zeigte, dass an der Identität kaum gezweifelt werden konnte. In der That war es nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser schwefelfrei und erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

Berechnet.	Gefunden.
Ag: 64.67	64.14

Auch das durch Alkohol gefällte, noch etwas schwefelhaltige Bariumsalz wurde analysirt und ergab 53.1 pCt. Barium, während essigsaurer Baryt 53.7 pCt. enthält. Die darin vorhandene Schwefelmenge war zu klein, um quantitativ bestimmt zu werden.

Die Identität mit Essigsäure wurde überdies durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid und durch die Kakodyl- Reaction nachgewiesen.

Das Produkt der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Nitroäthan ist also Essigsäure. Die Schwefelsäure verdrängt die Nitrogruppe aus dem Molekül, und diese sowohl, wie die Schwefelsäure selbst wirken oxydirend auf den Rest CH^3 , welcher so in Essig-



säure übergeht. Doch beweist der in den rohen Salzen gefundene geringe Schwefelgehalt, dass sich gleichzeitig ein wenig einer Sulfosäure bildet.

Die Mutterlauge, aus welcher der essigsäure Baryt mit Alkohol gefällt ist, liefert eingedampft ein firnissartiges stickstoffhaltiges Barytsalz in kleiner Menge, welches vielleicht die gesuchte Nitroäthansulfosäure enthält. Grössere Mengen davon entstehen, wenn man chemisch reine rauchende Schwefelsäure unter fortdauernder Abkühlung einen oder mehrere Tage auf Nitroäthan wirken lässt. Hierbei findet, wie gesagt, keine äusserlich bemerkbare Reaction, noch

Gasentwicklung statt; dennoch werden ebenfalls merkliche Mengen Essigsäure daneben gebildet. Die Untersuchung des dabei entstehenden firnissartigen Barytsalzes beschäftigt uns noch.

Behandelt man Nitroäthan mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht bekanntlich nicht, wie durch Natronlauge, ein Niederschlag. Die Flüssigkeit erwärmt sich, bleibt sonst aber äusserlich unverändert. Verdünnt man nun mit Wasser, so wird durch verdünnte Schwefelsäure kein Nitroäthan gefällt. Schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten prachtvolle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die sich zu prehnitähnlichen Drusen vereinigen. Dieselben besitzen einen süssen Geschmack, sind aschenfrei, stickstoffhaltig und verpuffen, der Flamme genähert, gelinde. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 82° , wobei sie sich unter lebhafter Gasentwicklung in eine farblose, nicht mehr erstarrende Flüssigkeit verwandeln.

Ob hier das Azo- oder Azoxyäthan vorliegt, wird die nähere Untersuchung dieses schönen Körpers zeigen, und wäre dies um so interessanter, als es uns auf keine Weise gelungen ist, aus dem Nitroäthan mit Natriumamalgam Azoverbindungen zu erhalten.

Die aus diesem Versuch folgende Nichtexistenz des Kaliumnitroäthans, welches man in einer alkoholisch-kalischen Lösung des Nitroäthans bisher angenommen¹⁾, und welche um so auffallender ist, als das Natriumnitroäthan so ausserordentlich leicht erhalten wird, erklärt in einfacher Weise die Erfolglosigkeit unserer Versuche, mit Hilfe dieser Lösungen Synthesen auszuführen.

Es dürfte wohl kaum eine Reaction bekannt sein, in welcher Kali- und Natronhydrat sich so verschieden verhalten, als gegen Nitroäthan und seine Homologen.

Zürich, September 1873.

327. Em. Schöne: Ueber die Dioxyde des Bariums, Strontiums und Calciums.

(Eingegangen am 14. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Sitzung der Londoner chemischen Gesellschaft vom 5. Juni d. J. ist von J. Conroy²⁾ eine Mittheilung gemacht worden

¹⁾ Vgl. z. B. Gal, diese Berichte VI, S. 767.

²⁾ Chem. News 27, 291; ebenso diese Ber. VI, 769.