

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  $82^{\circ}$ , 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 angenommen<sup>1)</sup>, und welche um so auffällender 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. Convoy<sup>2)</sup> eine Mittheilung gemacht worden

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Gal, diese Berichte VI, S. 767.

<sup>2)</sup> Chem. News 27, 291; ebenso diese Ber. VI, 769.

„über Calcium- und Strontium-Peroxyd“. Der Verfasser hat offenbar keine Kenntniss gehabt von meiner vor 7 Jahren veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> über denselben Gegenstand. Da dieselbe auch sonst ausserhalb Russlands unbekannt geblieben zu sein scheint, so erlaube ich mir, an dieser Stelle Einiges aus ihr zur Ergänzung der Angaben Convoy's mitzutheilen und füge einige Beobachtungen bei, die von mir später gemacht sind.

Ich erhielt die Dioxyde der Metalle der alkalischen Erden nach der ursprünglichen Methode Thénard's<sup>2)</sup> durch Fällung der Lösungen der entsprechenden Hydrate mittelst einer reinen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Um reine Verbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die Lösung des Wasserstoffhyperoxyds in diejenige der kaustischen alkalischen Erden zu giessen; ferner müssen die letzteren im Ueberschusse sein, d. i. auf ein Mol.  $H_2O_2$  ist mindestens ein Mol. des Hydrats  $R(OH)_2$  zu nehmen. Andernfalls entstehen Verbindungen der Hyperoxyde dieser Metalle mit Wasserstoffhyperoxyd. Von letzteren Verbindungen habe ich diejenige des Bariums —  $BaH_2O_4$  oder  $BaO_2 \cdot H_2O_2$  — ausführlich studirt und werde von ihr an einer anderen Stelle weitere Mittheilung machen.

In Uebereinstimmung mit Convoy fand ich für die Strontium- und Calciumverbindung die Formeln  $SrO_2 + 8aq.$  und  $CaO_2 + 8aq.$ ; die Bariumverbindung ist analog zusammengesetzt:  $BaO_2 + 8aq.$ <sup>3)</sup>. Ich bemerke, dass ich bei der Analyse der Verbindungen die Abwesenheit einer höheren Oxydationsstufe experimentell bewiesen habe.

Es ist bemerkenswerth, dass von Vernon Harcourt<sup>4)</sup> für das krystallisirte Natriumhyperoxyd eine analoge Formel  $Na_2O_2 + 8aq.$  gefunden ist.

Hydrate des Strontiumdioxyds mit 10 und 12 Mol. Wasser, die Convoy erwähnt, habe ich keine Gelegenheit gehabt zu beobachten.

Die Hyperoxydhydrate der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich; die wässrige Lösung<sup>5)</sup> reagirt alkalisch.

An freier Luft verwittern sie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und lassen die Dioxyde wasserfrei zurück; die Kohlensäure

1) *Bulletin de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou*, 1866 No. III, p. 208.

2) *Ann. chim. phys.* [2] 8, 306. 1818.

3) Bisher nahm man die Formel  $BaO_2 + 6aq.$  an, auf Grund einer approximativen Analyse, die Liebig und Wöhler (*Pogg. Ann.* 24, 172. 1832) von dem Hydrat machten, welches sie durch Behandeln des durch Erhitzen von Baryt mit Kaliumchlorat dargestellten Hyperoxyds mit Wasser erhalten hatten.

4) *Quart. Journ. of the chem. soc.* 14, 279. 1861.

5) V. Harcourt erhielt die Verbindung  $Na_2O_2 + 8aq.$  (a. a. O.) durch Auskrystallisiren aus wässriger Lösung. Gegenüber diesem bisher nicht widerlegten Factum dürfte die von Weltzien (*Ann. Chem. Pharm.* 138, 144 ff.), Schönbein u. A. ausgesprochene Ansicht, dass von Lösungen der Hyperoxyde keine Rede sein könne, nicht aufrecht zu erhalten sein.

der Luft verwandelt sie dabei theilweise in Carbonate. In gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt sind sie vollkommen haltbar. Unter Wasser liegend entlassen sie sehr langsam Wasserstoff, wobei das entstehende Metallhydrat sich löst; die Zersetzung ist jedoch auch so trotz jahrelangen Stehens nur eine theilweise, und es scheint, dass ein gewisser Gehalt des überstehenden Wassers an dem entsprechenden Metallhydrat ihrer weiteren Zersetzung Einhalt thut.

In Bezug auf ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur ist Folgendes zu bemerken. Bei schneller Erhitzung über freiem Feuer verlieren sie 1 At. Sauerstoff neben Wasser und lassen zunächst die Metallhydrate zurück. Bei langsamer Steigerung der Temperatur und immer dann, wenn die Temperatur nicht über 130° C. erhöht wird, entlassen sie ausschliesslich Wasser; es bleiben dann die Dioxyde wasserfrei als lockere, magnesiaähnliche Pulver zurück. Dass Conroy das wasserfreie Calciumdioxyd blasslichtbraun (*pale buff*) gefärbt erhielt, kann nur von einer Beimengung herrühren; die reinen, wasserfreien Dioxyde sind alle drei schneeweiss. Das wasserfreie Bariumdioxyd ebenso wie das Strontiumdioxyd schwinden beim weiteren Erhitzen sehr bedeutend zusammen<sup>1)</sup>; ersteres schmilzt in heller Rothgluth vollkommen und entlässt dann unter Blasenwerfen Sauerstoff; in dem Maasse, als letzterer entweicht, wird die Masse strengflüssiger<sup>2)</sup>. Die Dioxyde des Strontiums und Calciums schmelzen nicht bei Rothgluth, geben aber dabei, ersteres schwieriger, letzteres leichter, 1 At. Sauerstoff ab, unter Zurücklassung der Monoxyde.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Hyperoxyhydrate der Metalle der alkalischen Erden unter einander isomorph sind und im quadratischen System krystallisiren. Die gewöhnlichsten Combinationen sind  $\infty P \cdot oP$ ; durch Vorherrschen von  $oP$  werden die Krystalle tafelförmig. Als Abstumpfung der Prismenkanten erscheint  $\infty P \infty$ . An besonders gut krystallisirten Individuen der Calciumverbindung wurde ausserdem noch, jedoch nur sehr untergeordnet,  $P$  beobachtet. Bei schneller Entstehung ist die Ausbildung der Endfläche bei Weitem überwiegend, und es resultiren Blättchen, bei langsamer dagegen kommen die Prismen mehr zur Entwicklung, und man trifft würfel- und säulenförmige Gestalten an, so namentlich bei der Bariumverbindung, wenn sie erhalten wird durch freiwillige Zersetzung der oben erwähnten Verbindung  $BaH_2O_4$  unter Wasser.

<sup>1)</sup> Hierbei beobachtete ich häufig eine Feuererscheinung, verbunden mit einem explosionsartigen Geräusch und Umherschleudern eines Theiles der Masse. Dies kann jedoch möglicher Weise durch den Umstand bedingt gewesen sein, dass die Kryställchen, um sie schnell trocken zu erhalten, mit Alkohol und Aether behandelt waren.

<sup>2)</sup> Bereits Gay-Lussac und Thénard erkannten, dass das Hyperoxyd leichter schmilzt als das Oxyd; in einigen neueren Lehrbüchern wird fälschlich das Gegentheil angegeben.

Sehr häufig sind auch dendritische Bildungen. Versetzt man eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche ein Salz eines Erdalkalimetalls gelöst enthält, mit dem Hydrat eines anderen, so erhält man Krystallisationen, welche als isomorphe Gemische der Dioxyhydrate beider zu betrachten sind.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, den 1./13. September 1873.

**328. W. Markownikoff: Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Odessa.**

(Eingegangen am 26. September; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Ich erlaube mir, der chemischen Gesellschaft einige kurze Mittheilungen über die in meinem Laboratorium im verflossenen academischen Jahre unternommenen Untersuchungen zu machen. Einige derselben sind noch nicht abgeschlossen, da ich aber meine chemische Thätigkeit nach einem anderen Laboratorium übertrage, so können sie schon jetzt, glaube ich, auf den Seiten der Berichte ihren Platz finden. Die Resultate dieser Arbeiten sind jedenfalls meistens positive.

Ueberführung der Diäthoxalsäure in die Diäthyl essigsäure. Obgleich der Zusammenhang zwischen Oxysäuren der Reihe  $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C(OH)CO_2H$  und der einbasischen Säuren  $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} CHCO_2H$  theoretisch festgestellt ist, sind doch die direkten Umwandlungen der einen in die anderen noch nicht ausgeführt worden<sup>1)</sup>. Hr. St. Drobjagin hat aus dem diäthoxalsauren Aethyl mit  $PCl_5$  chlorisocapro-saures Aethyl dargestellt,  $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} CClCO_2C_2H_5$ , und letzteres durch Natriumamalgam in die Isocaproensäure übergeführt. Der Aether der gechlorten Säure spaltet sich bei der Destillation in äthylcrotonsaures Aethyl und  $HCl$ , was man schon aus den Arbeiten von Frankland und Duppa und Geuther erkennen kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Reduction und nachherigem Verseifen des äthylcrotonsauren Aethyls. In beiden Fällen bekommt man auch die Äthylcrotonsäure. Die vollständige Trennung der beiden Säuren durch fractionirte Destillation gelang noch nicht wegen des kleinen Unterschiedes im Siedepunkte der beiden Säuren. Wir haben nur so viel der genügend reinen Säure gehabt, um die Identität ihrer Eigenschaften mit den von F. und D. angegebenen zu constatiren. Die Bibromisocaproensäure, durch Vereinigung von Brom mit Äthylcrotonsäure

<sup>1)</sup> Ich habe früher angegeben, dass die Diäthoxalsäure mit  $HJ$  sich ganz anders verhält als z. B. die Milchsäure, Journal d. R. chem. Gesellsch. 1870.