

Während das Vol.-Gew. des amorphen Selen = 4.30, das des rothen krystallisirten = 4.46 — 4.51 ist, hatten Graf Schaffgotsch für das graue 4.80, Hittorf und Mitscherlich für das schwarze dieselbe Zahl gefunden, was Letzteren bewog, beide für ident zu erklären.

Neumann hat gelegentlich der specif. Wärme des Selen das Vol.-Gew. des grauen viel geringer, zu 4.40 angegeben und dies veranlasste mich zur Wiederholung der früheren Bestimmungen über Vol.-Gew. und Löslichkeit der Selenmodificationen.

Die Angaben über die Löslichkeit derselben sind dadurch bestätigt; bloß das Verhältniß von Selen und Schwefelkohlenstoff scheint veränderlich, insofern 1 Th. von jenem bei 20° in 1376 — 2464 — 3746 Th. des letzteren gefunden wurde.

Amorphes Selen hat ein Vol.-Gew. von nahe 4.30.

Graues metallisches finde ich im Mittel vielfacher Wägungen = 4.50.

Schwarzes blättriges wiegt 4. 80.

Neumann's Angabe für das graue ist dadurch bestätigt; das graue und das schwarze sind also nicht identisch, und wir kennen somit vier Modificationen:

	Vol.-Gew.	
1) Amorphes . . . . .	4.3	Roth, löslich.
2) Zwei- u. eingliedrig krystallisirtes	4.46 — 4.5	Roth, löslich.
3) Körniges . . . . .	4.4 — 4.5	Grau, unlöslich.
4) Blättriges . . . . .	4.8	Fast schwarz, unlöslich.

Die erste und zweite gehen bei 90 — 100° in die dritte über, die zweite, dritte und vierte durch Schmelzen und rasches Abkühlen in die erste.

Eine Parallele zwischen Selen und Schwefel ist hiernach leicht zu ziehen.

### 197. Victor Meyer und J. Locher: Untersuchungen über die Constitution der Nitrolsäuren.

(Neunte Mittheilung über die Nitroverbindungen der Fettreihe.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Vor Kurzem hat der Eine von uns<sup>1)</sup> durch Versuche zu zeigen gesucht, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Nitroäthan entstehende Aethylnitrolsäure  $C_2H_4N_2O_3$  eine Acetylverbindung sei, und dass sie aus dem Nitroäthan  $CH_3 \text{---} CH_2 \text{---} NO_2$  durch Oxydation zu  $CH_3 \text{---} CO \text{---} NO_2$  und darauf folgende Anlagerung von NH entstehe, wie es die Formel

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 425.



ausdrückt.

Ist diese Ansicht richtig, so dürfen offenbar nur solche Nitrokörper Nitrolsäuren zu liefern im Stande sein, welche die Gruppe  $\text{---CH}_2 \text{---NO}_2$  enthalten, d. h. nur die Nitroderivate primärer Alkoholradicale; die secundärer und tertiärer können alsdann keine Nitrolsäuren geben.

Um diese Frage zu behandeln, schien die Untersuchung der beiden isomeren Nitropropane besonders geeignet; normales Nitropropan,  $\text{CH}_3 \text{--- CH}_2 \text{--- CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ , sollte eine Nitrolsäure geben, Pseudonitropropan,  $\text{CH}_3 \text{--- CHNO}_2 \text{--- CH}_3$ , dagegen keine.

Der Versuch hat diese Voraussetzung völlig bestätigt, und zwar in einer eingermassen frappanten Art; die Bildung einer Nitrolsäure ist nämlich ein so charakteristischer Vorgang, dass derselbe im Reagenrohr in wenigen Augenblicken beobachtet und durch alle seine Stadien verfolgt werden kann. Löst man z. B. im Reagenrohr nur einen Tropfen Nitroäthan in wässrigem Kali, fügt Kaliumnitritlösung und dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, so tritt die so charakteristische blutrothe Färbung auf, die bei weiterem Säurezusatz verschwindet, und die Flüssigkeit giebt, mit Aether geschüttelt, ein Extract, welches, auf eine flache Uhrschale gegossen, diese in wenigen Secunden mit einer prachtvollen eisblumenähnlichen Krystallisation bedeckt.

Genau das gleiche Verhalten zeigt das normale Nitropropan; auch hier genügt ein einziger Tropfen, um die blutrothe Färbung der Flüssigkeit und alsdann, beim Verdunsten des Aetherextractes, eine von der Aethylnitrolsäure nicht zu unterscheidende Krystallisation zu erhalten, die, trotzdem sie aus kaum 0.1 Gr. Nitropropan entstanden und also nur eine sehr geringe Gewichtsmenge darstellt, doch hinreicht, um die Uhrschale mit feinen, mehr als zolllangen, seidenglänzenden Nadeln zu überziehen. Diese zeigen genau das Verhalten einer Nitrolsäure, wie weiter unten besprochen.

Sind sonach die beiden primären Nitroverbindungen, Nitroäthan und normales Nitropropan, in ihrem Verhalten gegen salpetrigsaures Kali und Schwefelsäure nicht von einander zu unterscheiden, so kann man sich andererseits kein verschiedeneres Verhalten zweier Isomeren denken, als es das Pseudonitropropan,  $\text{CH}_3 \text{--- CHNO}_2 \text{--- CH}_3$ , gegenüber dem normalen Nitropropan zeigt. Dies zeigt sich besonders auffällig, wenn man die Versuche mit den beiden Nitropropanen neben einander unter den gleichen Bedingungen ausführt; löst man nämlich Pseudonitropropan in Kalilauge, fügt Kaliumnitritlösung und dann Schwefelsäure hinzu, so tritt durchaus keine rothe Färbung auf, vielmehr färbt sich die Flüssigkeit, aus weiter unten zu besprechenden Gründen, tief blau; schüttelt man nun mit Aether und lässt diesen auf einer Uhrschale verdunsten, so hinterlässt dieser keine

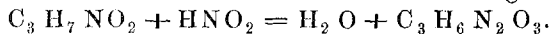
Spur einer Nitrolsäure, sondern nur eine kaum sichtbare Menge eines weissen Anflugs. Dagegen bemerkt man in der sauren, wässrigen Flüssigkeit die Abscheidung reichlicher Mengen eines weissen, festen Körpers, welcher das Einwirkungsprodukt der salpetrigen Säure auf das Pseudonitropropan darstellt. Dieser Körper hat mit den Nitrolsäuren durchaus nichts gemein. Während diese in Wasser und Aether sehr leicht löslich sind, löst sich der weisse Körper in Wasser gar nicht, in Aether nur spurenweise. (Diese Spur bewirkt den oben erwähnten weissen Anflug, der beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt). Vor allem aber gehen ihm alle sauren Eigenschaften ab, denn er ist auch in Kali-, Natronlauge und Ammoniak unlöslich.

### Propylnitrolsäure.

Als Ausgangsmaterial diente von Kahlbaum in Berlin bezogener normaler Propylalkohol. 150 Gr. Alkohol gaben 257 Gr. trocknes, rectificirtes Jodpropyl. 200 Gr. Jodpropyl und 228 Gr. Silbernitrit gaben, nach den Angaben von V. Meyer & Rilliet behandelt, 87.3 Gr. Gemisch von Nitropropan und Salpetrigsäurepropyläther, aus welchem, neben einer ziemlichen Menge des letzteren und einigen ganz geringen Mittelfractionen, 34.5 Gr. reines Nitropropan erhalten wurden. (Den Siedepunkt dieses Körpers haben wir, wie früher, bei 125--127° beobachtet.)

Die Darstellung der Propylnitrolsäure geschah bei den ersten Versuchen genau in der bei der Aethylnitrolsäure angegebenen Weise, durch Lösen des Nitropropans in Kali, Zusatz von Kaliumnitrit, Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether; noch zweckmässiger erwies sich eine etwas modificirte Methode: Nitropropan ward unter ca. dem zehnfachen Volumen Wasser vertheilt und mit salpetriger Säure gesättigt; darauf wurde Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction zugegeben, gut umgeschüttelt, die blutrothe Lösung mit Schwefelsäure bis zur Entfärbung versetzt und die gebildete Propylnitrolsäure mit Aether ausgeschüttelt. Wir erhielten so 80 pCt. des angewandten Nitropropans, d. i. 60 pCt. der theoretischen Menge an Propylnitrolsäure, während unter Anwendung von Kaliumnitrit, wie früher bei der Aethylnitrolsäure, eine wesentlich geringere Ausbeute erzielt wurde.

Auch hier verläuft die Reaction nach der Gleichung:



Die Propylnitrolsäure, durch freiwillige Verdunstung des Aethers in grossen Krystallen erhalten, wurde durch Abpressen und UmkrySTALLISIREN aus Aether gereinigt.

Sie bildet, wie die Aethylnitrolsäure schwach lichtgelbe, in Wasser, Alkohol, Aether sehr lösliche Prismen, die leicht von beträcht-

licher Grösse erhalten werden können und dann, ähnlich dem Uranglase, eine bläuliche Fluoreszenz zeigen, die auch der Aethylnitrolsäure eigenthümlich ist. In Aetherdampf zerfliessen sie momentan. Wie die Uebereinstimmung aller Eigenschaften, so liess auch die Analyse dieselben als Homologes der Aethylnitrolsäure erkennen:

Ber. für $C_3 H_6 N_2 O_3$ .	Gefunden.
C 30.51	30.10
H 5.08	5.09.

In ihren Reactionen gleicht sie ebenfalls der Aethylnitrolsäure zum Verwechseln; sie reagirt, wie diese, stark sauer; auf Zusatz von Alkalien färbt sie sich ebenfalls intensiv roth; beim Erwärmen für sich zersetzt sie sich unter stürmischer Entwicklung rother Dämpfe und hinterlässt eine saure Flüssigkeit, die, wie bei der Aethylnitrolsäure aus Essigsäure, hier wahrscheinlich aus Propionsäure besteht.

Auch nascirender Wasserstoff (Natriumamalgam) wirkt in derselben Weise wie bei der Aethylnitrolsäure; unter lebhafter Reaction zersetzt er die Propylnitrolsäure, es bildet sich Ammoniak und salpétrigsaures Salz, wobei ohne Zweifel als organischer Rest — wie bei der Aethylnitrolsäure Essigsäure — so hier Propionsäure entsteht:



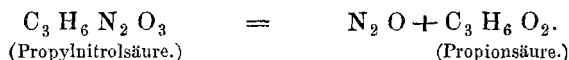
Da diese Zersetzungen bei der Aethylnitrolsäure genau studirt und durch analytische Resultate belegt sind, so erschien ein eingehenderes Verfolgen derselben, bei der Kostbarkeit des Materials, hier nicht mehr geboten. Genauer untersucht wurde nur die auch hier sehr glatt verlaufende:

Einwirkung der Schwefelsäure auf Propylnitrolsäure.

Wiederum zeigt sich vollkommenste Analogie: die Aethylnitrolsäure zerfällt, wie kürzlich nachgewiesen, mit Schwefelsäure glatt in Stickoxydul und Essigsäure; übergiesst man Propylnitrolsäure mit conc. Schwefelsäure, so tritt heftige Reaction ein, die auch hier durch Anwendung eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure gemässigt wurde; es entweichen unter lebhaftem Schäumen Ströme von reinem Stickoxydul (ein glimmender Spahn wird in dem Gase sofort entflammt und verbrennt mit intensivem Glanze) und es hinterbleibt eine kaum hellbraun gefärbte Schwefelsäurelösung, welche die gebildete Propionsäure enthält. Nach Entfernung der Schwefelsäure mit Baryt wurde eine Lösung von Bariumpropionat erhalten, aus welcher durch Fällung das Silbersalz bereitet wurde. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt, ergab dasselbe:

Berechnet für propionsaures Silber.	Gefunden.
Ag 59.67 pCt.	59.65 pCt.

Die Reaction verläuft also, genau der Zersetzung der Aethylnitrolsäure entsprechend, nach dem Schema:



Bei der grossen Uebereinstimmung in den Eigenschaften und Reactionen der beiden Homologen scheint es geeignet, auf die wenigen Unterschiede, die sie zeigen, besonders hinzuweisen:

Die Aethylnitrolsäure schmilzt, wie früher mitgetheilt, bei 82°, indem sie gleichzeitig in Essigsäure, Stickstoff und Untersalpetersäure (resp. Salpetrigsäureanhydrid) zerfällt. Die Propylnitrolsäure schmilzt bei 60°; entfernt man sie nach dem Schmelzen sogleich von der Wärmequelle, so erstarrt sie wieder krystallinisch (Unterschied von der Aethylnitrolsäure); überlässt man sie aber nur wenige Secunden der Temperatur, bei der sie geschmolzen, so tritt die analoge Zersetzung unter stürmischer Gasentwicklung ein.

Die Propylnitrolsäure schmeckt süss, aber zugleich beissend; während der rein süsse Geschmack der Aethylnitrolsäure von dem des Zuckers nicht zu unterscheiden ist.

Ein charakteristischer Unterschied zeigt sich bei der Abscheidung beider aus wässriger Lösung; die Aethylnitrolsäure schießt aus schwach erwärmtem Wasser in glänzenden Prismen an; dagegen scheidet sich die Propylnitrolsäure daraus gern ölarig ab. Bringt man aber die so erhaltene Flüssigkeit in eine flache Schale, so krystallisirt sie bis auf den letzten Tropfen in seideglänzenden Nadeln, die sogleich den richtigen Schmelzpunkt 60° zeigen; doch erhält man sie, bei nicht zu schneller Krystallisation, aus Wasser auch häufig sogleich in Prismen. Die Salze der Propylnitrolsäure (so z. B. das als gelber Niederschlag fallende Silbersalz) zersetzen sich, wie die der Aethylnitrolsäure, äusserst rasch unter Abspaltung von Nitriten.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf Pseudonitropropan.

Diese Reaction, deren eingehende Behandlung wir einer späteren Abhandlung vorbehalten, soll heute nur soweit besprochen werden, als nöthig ist, um ihre vollkommene Verschiedenheit von der Reaction der salpetrigen Säure auf das normale Nitropropan zu zeigen.

Wie schon oben erwähnt, giebt eine alkalische Lösung von Pseudonitropropan, mit Kaliumnitritlösung und dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, unter prachtvoller, tiefblauer Färbung der Flüssigkeit, einen weissen Niederschlag. Dieser wurde zur Reinigung mit Wasser, dann mit Kalilauge, endlich wieder mit Wasser ausgewaschen, und bildet, im Exsiccator getrocknet, ein blendendweisses, sandiges Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, auch von kaltem Aether fast nicht gelöst wird. Der Körper ist

aschenfrei. Sein Gewicht betrug 70 pCt. des angewandten Pseudonitropropans.

Höchst auffallend ist die Neigung dieses Körpers, blau gefärbte Flüssigkeiten zu erzeugen, ja man kann sagen, dass er nur im festen Zustande weiss, im flüssigen aber immer blau erscheint. Uebergiesst man das weisse Pulver desselben mit Alkohol oder Chloroform, so färben sich diese Flüssigkeiten sofort blau, jedoch nicht sehr intensiv, da sie in der Kälte nur wenig davon lösen; erwärmt man aber die alkoholische oder Chloroformlösung gelinde, so lösen sie den Körper reichlich und nehmen dann eine prachtvolle, reinblaue Farbe an, die der einer gesättigten Kupfervitriollösung gleicht. Aus dieser tief blauen Lösung scheidet es sich indessen beim Verdunsten wieder vollkommen weiss aus, und zwar in glänzenden Krystallen, die sich unter dem Mikroskope als farblose, durchsichtige, den Kalkspathrhomboëdern gleichende Individuen erweisen. Wasser fällt die Substanz aus der blauen alkoholischen Lösung in rein weissen Flocken, doch behält die wässrig-alkoholische Mutterlauge nach längerer Zeit einen bläulichen Schimmer. Beim Erwärmen für sich schmilzt der Körper, unter theilweiser Zersetzung, wiederum zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Diese Erscheinung erklärt wohl die bei seiner Entstehung auftretende Blaufärbung, da hier, durch die bei der Reaction gebildete Wärme, ein kleiner Theil der Substanz wie beim Erwärmen für sich zersetzt werden mag.

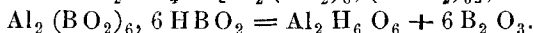
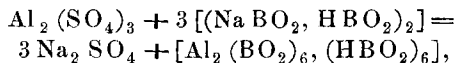
Die Untersuchung dieses merkwürdigen Körpers, welcher nach seiner Bildung vielleicht der Formel  $\text{CH}_3 \text{---} \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{NO} \end{array} \text{---} \text{CH}_3$  entsprechen dürfte, beschäftigt uns gegenwärtig.

Zürich, den 8. Mai 1874.

### 198. Carl Jehn: Ueber Fällung von Thonerde mittelst Borax.

(Eingegangen am 5. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Lehrbücher der Chemie (z. B. Gmelin) geben an, dass beim Versetzen von Alaunlösung mit Boraxlösung, eine Fällung von borsaurer Thonerde entstehe. Dies ist nicht der Fall; es wird nur Thonerde gefällt und zwar quantitativ. Zahlen werde ich demnächst a. O. geben. Zweifelsohne wird zunächst Aluminiumhydrometaborat abgeschieden, das sich im *status nascendi* sofort zersetzt in Thonerdehydrat und freie Borsäure. Nach folgender Gleichung, Borax als eine Verbindung von Natriummetaborat und Metaborsäure betrachtet:



Geseke, im Mai 1874.