

und so sehr ausserhalb der Fehlergrenzen meiner Beobachtungen liegende Abweichungen von irgend einer Constante, dass angenommen werden muss, die zweite Dupré'sche Formel sei für geschmolzene Metalle nicht anwendbar.

Von weiteren Versuchen erhoffe ich eine genauere Beantwortung der angeregten Frage.

Aachen, Mineralogisches Institut, 29. Januar 1895.

50. Victor Meyer: Ueber Natriumnitroäthan.

(Eingegangen am 4. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

J. U. Nef¹⁾ hat vor einiger Zeit die Behauptung aufgestellt, dass die Natriumderivate der Nitroparaffine nicht wirkliche Salze dieser Körper seien, sondern einen ganz anders constituirten Rest enthalten. Er schliesst dies aus der von ihm gemachten Beobachtung, dass dieselben mit verdünnter Schwefelsäure nicht oder nur unvollkommen die Nitroparaffine regeneriren, sondern in Stickoxydul und Aldehyde bezw. Ketone zerfallen.

Ich habe schon in einer gelegentlichen Beantwortung²⁾ darauf hingewiesen, dass die Schlussfolgerung Nef's nicht zutreffend ist, da er selbst angiebt, unter Umständen aus den Natriumsalzen nicht unerhebliche Mengen Nitroparaffins beim Ansäuern zurückgewonnen zu haben. Hätte sich der organische Rest der Nitroparaffine beim Umwandeln in ihre Natriumverbindung wirklich zu einem ganz anders constituirten umgelagert, welcher beim Ansäuern zerfällt, so hätte überhaupt gar kein Nitroparaffin zurückgebildet werden können.

Ich weise ferner darauf hin, dass die Anschauung Nef's sehr wenig harmonirt mit der Thatsache, dass eine ganze Reihe von Nitrofettkörpern — alle nicht flüchtigen nämlich — nur dadurch rein erhalten worden sind, dass man sie in ihre Natriumsalze umwandelte und die letzteren durch Ansäuern wieder zersetzte. So allein war es möglich, den Nitroäthylalkohol³⁾, das 1.3-Dinitropropan⁴⁾, das Nitropropylen⁵⁾ rein zu gewinnen⁶⁾.

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 263.

²⁾ Diese Berichte 27, 3156.

³⁾ Demuth und V. Meyer, Ann. d. Chem. 256, 28.

⁴⁾ Keppler und V. Meyer, diese Berichte 25, 2638.

⁵⁾ Askenasy und V. Meyer, diese Berichte 25, 1701.

⁶⁾ Mit der Niederschrift dieser Notiz beschäftigt, erhalte ich die Untersuchung von Hollemann (Rec. d. tr. ch. pays bas XIII, 403), welcher das Phenylnitromethan nur isoliren konnte, indem er seine Natriumverbindung rein darstellte und es aus dieser mit der berechneten Menge Eisessig in Freiheit setzte.

Neuerdings habe ich mich mit der Frage experimentell beschäftigt und Folgendes constatirt: Wird eine Lösung von Natriumnitroäthan in überschüssige, abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure eingetragen, so tritt allerdings eine stürmische Entwicklung von Stickoxydul ein. Ganz anders aber verhält sich das Salz, wenn man die Behandlung mit Schwefelsäure vorsichtig vornimmt, wie es bei einem so leicht zersetzbaaren Körper angebracht ist, sobald man nicht die Zersetzung desselben durch Säuren studiren, sondern erfahren will, was denn eigentlich beim Abscheiden des Nitroparaffins aus seinem Salze durch Säuren erfolgt. — Ich löste 1 g trocknes Natriumnitroäthan in wenig eiskaltem Wasser auf und fügte genau ein Aequivalent eiskalter verdünnter Schwefelsäure (10 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 L) hinzu. Es fand nur eine ganz geringe Gasentwicklung statt und kein merklicher Geruch nach Acetaldehyd trat auf. Dagegen schied sich eine Schicht öligen Nitroäthans ab. Die Menge desselben betrug 0.4 g. Durch Ausschütteln mit wenig Aether, Trocknen mit Chlorcalcium und rasches Verdunsten des Aethers wurden noch weitere 0.06 g gewonnen — abzüglich von 0.02 g Aethylnitrolsäure, welche gleichfalls entstanden war — also im Ganzen 0.44 g = 57 pCt. der theoretischen Menge. Bedenkt man, dass das Nitromethan leicht flüchtig ist (auch mit Aetherdämpfen) und dass es auch in Wasser erheblich löslich ist, so dass eine Bestimmung desselben ohne Verlust nicht ausgeführt werden kann, so wird man dies als eine recht erhebliche Ausbeute bezeichnen müssen. Um Genaueres über den Verlauf zu erfahren, wurden 4.4 g des trocknen Natriumsalzes in wenig eiskaltem Wassers gelöst und in einem mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen, das mit Scheidetrichter und einem Schiff'schen, mit starker Kalilauge gefüllten Stickstoffmessapparat verbunden war, durch die theoretische Menge eiskalter verdünnter Schwefelsäure zersetzt, welche aus dem Scheidetrichter langsam zutropfte. Nach Beendigung der Reaction, bei welcher sich wiederum eine Oelschicht von Nitroäthan abgeschieden hatte, wurde das gesammte Gas mittels Kohlensäure verdrängt und in den Schiff'schen Apparat übergeführt. So wurden 38.8 ccm Stickoxydul von 20° C. erhalten. Dies ist nicht mehr als 7.2 pCt. des nach der Nef'schen Reaction berechneten Quantum. Die Menge des abgeschiedenen Nitroäthans aber, welches mit Wasserdampf rasch übergetrieben wurde, betrug 1.9 g oder 55.8 pCt. der möglichen Menge. Durch Ausschütteln mit Aether wurden noch weitere 0.17 g Nitroäthan wiedergewonnen, wodurch sich die Ausbeute auf 60.8 pCt. erhöht. In Wahrheit ist sie grösser, da — wie ich festgestellt habe — bei Destillation kleiner Mengen Nitroäthan mit Wasserdampf das Product nicht ohne Verlust von mehreren Procenten gewonnen werden kann.

Aber auch die Bildung der kleinen Menge Stickoxydul, welche in dem beschriebenen Versuche erhalten worden war, kann vermieden werden, wenn man das Ansäuern nicht mit Schwefelsäure, sondern mit Essigsäure vornimmt, indem man das Natriumsalz in eiskaltem Wasser löst und die berechnete Menge Essigsäure hinzutropfen lässt. Einen Ueberschuss von Essigsäure vermied ich, weil Nitroäthan in wässriger Essigsäure leicht löslich ist und daher nicht ohne grossen Verlust hätte gewonnen werden können. So erhielt ich aus 2.46 g Natriumnitroäthan 1.15 g Nitroäthan — entsprechend 60.8 pCt. der theoretisch möglichen Menge — ohne nachweisbare Mengen von Stickoxydul.

Auch ein grosser Ueberschuss von Essigsäure giebt mit Natriumnitroäthan kein Stickoxydul.

Als ich Natriumnitroäthan (0.7 g), gelöst in 2 ccm Wasser, zu dem Dreifachen der berechneten Menge Essigsäure (Eisessig, mit dem anderthalbfachen Volumen Wasser verdünnt) im kohlenensäuregefüllten Kölbchen zufließen liess, trat im vorgelegten Schiff'schen Apparat beim Verdrängen mit Kohlensäure kein in Kali unlösliches Gas auf.

Aus diesen Versuchen folgt, dass beim vorsichtigen Behandeln von Natriumnitroäthan mit der erforderlichen Menge Säure im Wesentlichen Nitroäthan zurückgebildet wird. Dass die Ausbeute stets weit hinter der theoretischen zurückbleibt, kann Niemanden, der mit diesen sehr zersetzbaren Salzen vertraut ist, überraschen. Schon beim Behandeln von Nitroäthan mit Alkalien wird stets etwas salpetrige Säure abgespalten (wodurch beim Ansäuern Nitrolsäure entsteht, wie ich vor mehr als 20 Jahren gezeigt habe.) Auch andere Nebenreactionen und Verluste sind nicht zu vermeiden. — Die Beobachtung Nef's lehrt eine neue interessante Zersetzung des Natriumnitroäthans durch energische Behandlung mit überschüssigen starken Säuren kennen, sagt aber über das Verhalten des Salzes beim vorsichtigen Ansäuern nichts aus. Nur diese letztere Reaction aber kann benutzt werden, um die Frage zu beantworten, ob die Natriumnitroparaffine noch Derivate der Nitroparaffine selbst sind oder nicht.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.
