

Correspondenzen.

395. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg vom 4./16. October und vom 1./13. November 1873.

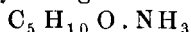
Hr. N. Tawildarow hat bereits in der März-Sitzung der russischen chem. Gesellschaft folgende Thatsachen seiner Untersuchung über die Bromsubstitutionsprodukte des Aethens ($C^2 H^4$) mitgetheilt. Bei Einwirkung von Brom auf Bromäthyl bilden sich gleichzeitig gebromtes Bromäthyl (Siedep. 114^0), Bromäthylen (Siedep. 131^0) und zweifachgebromtes Bromäthyl (Siedep. 187^0). Die ersteren beiden Verbindungen können nur durch eine alkoholische KHS-Lösung von einander vollständig getrennt werden, da das gebromte Bromäthyl unverändert bleibt, während das Bromäthylen die Verbindung $C^2 H^6 S^2$ (das Mercaptan des Glycols) giebt. Behandelt man das so gereinigte Bromobromäthyl ($CH^3 \cdot CHBr_2$) mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak, so bildet sich Collidin, das bei 181^0 siedet. Diese Thatsache wurde schon von Krämer (diese Ber. III, 263) hinsichtlich des Chloräthylidens beobachtet. $CH^3 \cdot CHBr^2$ und $C^2 H^3 KO^2$ in alkoholischer Lösung geben Aldehyd und Acetal; aber Glycoläther, der sich nach Caventou bilden soll, konnte nicht nachgewiesen werden. Mit Wasser und Bleioxyd erhitzt, giebt das gebromte Bromäthyl nur Aldehyd.

Am 1. November berichtet Hr. N. Tawildarow über die Fortsetzung seiner Versuche. Das zweifachgebromte Bromäthyl $CH_2 Br \cdot CHBr_2$ wurde ferner erhalten durch Behandeln des Bromäthylens mit Brom, was zu Gunsten der für dasselbe angenommenen Formel spricht. Wird Natriumäthylat mit demselben in Reaction gesetzt, so bilden sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C^2 H^2 Br^2$; die eine derselben siedet bei 91^0 , die andere bei 161^0 . Die Structur dieser isomeren Körper lässt sich vor der Hand nicht bestimmen. In den von der Einwirkung von Brom auf Bromäthylen herrührenden höher siedenden Antheilen fand Hr. Tawildarow $C^2 H^2 Br^4$, das bei 209^0 unter Zersetzung siedet und bei -20^0 noch nicht erstarrt. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung wurde schon früher beim Durchleiten von Acetylen durch Brom erhalten; aber dieselbe bildet Krystalle, die bei 185^0 schmelzen.

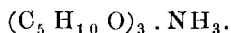
Hr. A. Scherbatschew hat eine grössere Abhandlung eingesandt, in welcher die Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Salze und ihrem Krystallwasser Gegenstand der Untersuchung bilden. Nach einer historischen Uebersicht der von verschiedenen Chemikern bisher publicirten Arbeiten, wendet sich der Verfasser zu der Frage, was übersättigte Lösungen sind, und wählt als Untersuchungsobject das Natriumsulfat. Um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich

übersättigte Lösungen dieser Salze bilden, arbeitete Verfasser auf folgende Weise: Glasröhren, die mit bei 25—30° gesättigten Lösungen von Na_2SO_4 gefüllt sind, werden zugeschmolzen und im Wasserbade bis zu bestimmten Temperaturen erhitzt. Alle Röhren, die nur bis zu 32.5° erhitzt waren, gaben nach dem Erkalten Krystalle, dagegen die höher als 35° erhitzten enthielten übersättigte Lösungen. Also liegt die Temperatur der Bildung übersättigter Lösungen dieses Salzes bei 32.5°—35°. Die grösste Löslichkeit desselben fällt auch mit dieser Temperatur zusammen, sie liegt bei 33.5°. Bei stärkerer Abkühlung einer Lösung von Na_2SO_4 krystallisiert dieses Salz bekanntlich mit sieben Molek. Wasser. Verfasser bereitete sich ferner eine bei 30° gesättigte Lösung, theilte sie in zwei Hälften und erhitzte die eine Hälfte bei 32°, die andere aber bei 35°. Werden nun diese beiden Lösungen unter einer Glasglocke über H_2SO_4 gestellt, so giebt die bis 32° erhitzte Lösung Krystalle mit $10\text{H}_2\text{O}$, dagegen die bis 35° erwärmte solche mit $7\text{H}_2\text{O}$. Verfasser nimmt an, dass während des Erhitzens der Lösung auf 35° die chem. Verbindung $3\text{H}_2\text{O}$ verliere. Einen anderen Beweis für seine Ansicht liefert Verfasser, indem er zwei zweischenklige Glasröhren zur Hälfte mit einer bei 11° gesättigten Glaubersalzlösung füllte, während er in die andere Hälfte der Röhre dasselbe Salz, jedoch vollständig von Wasser befreit, brachte. Beide Röhren wurden dann zugeschmolzen, die eine bis auf 32°, die andere bis auf 35° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren bis auf 20° mischte er das wasserfreie Salz mit den Lösungen und fand, dass das auf 32° erhitzte Rohr Krystalle mit 10 Mol. H_2O , das andere aber mit $7\text{H}_2\text{O}$ gab. Aus diesen Versuchen schliesst Verfasser, dass die sogenannten übersättigten Lösungen der Salze nur Lösungen eines anderen Hydrates derselben sind.

Hr. N. Ljubavin hat die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Valeraldehyd fortgesetzt. Valeral-Ammoniak



bildet sich sofort aus reinem Valeraldehyd und Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung. Aus unreinem Material entsteht diese Verbindung erst nach längerer Zeit. Nach Strecker haben die Krystalle die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ONH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und verlieren das Wasser beim Schmelzen. Zur vollständigen Entwässerung des Valeral-Ammoniaks digerirte Verfasser die geschmolzene Verbindung mit Aetzkalkstücken, wodurch die Verbindung nicht zersetzt wird. Dieses Produkt wurde der Destillation unterworfen. Unter 100° scheidet sich viel Ammoniak ab, und das Thermometer steigt rasch auf 250°. Das Destillationsprodukt besteht aus einem Gemische von unverändertem Valeral-Ammoniak und dem Alkaloide Erdmanns



Bei dem Destilliren des Valeral-Ammoniaks mit Wasserdämpfen bei

100^o erhält man ausser den oben genannten Produkten noch Valeral. Säuren zersetzen das Valeral-Ammoniak in das entsprechende Ammoniaksalz und Valeral. Beim Erhitzen des Valeral-Ammoniaks mit 30 pCt. Kalilauge geht dieselbe Reaction vor sich, wie beim Destilliren der wasserfreien Verbindung; es bildet sich das Erdmann'sche Alkaloid. 95 pCt. Alkohol zerlegt das $C_5 H_{10} O \cdot NH_3$. Trioxamyliden (Alkaloid Erdmann's) $(C_5 H_{10} O)_3 \cdot NH_3$ erhielt Hr. Ljubavin, wie schon oben angeführt wurde, beim Destilliren der wasserfreien Verbindung, ferner beim Kochen des Valeral-Ammoniaks mit Aetzkali und beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das salzsaure Salz dieses Alkaloides erhält man in Form weisser Flocken und schmilzt dasselbe bei 112—115^o. Die Analyse ergab, dass es ein Gemisch der Salze $C_{15} H_{33} NO_3 \cdot HCl$ und $C_{15} H_{31} NO_2 \cdot HCl$ enthält. Dieses Gemisch konnte nicht getrennt werden.

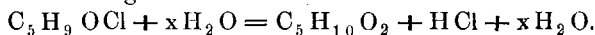
Hr. Setschenow hat Untersuchungen über die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen angestellt. Es handelt sich um die drei Sulfate: Alaun ($24 H_2 O$), $Mg SO_4 (7 H_2 O)$ und $Zn SO_4 (7 H_2 O)$. Hr. Setschenow leitet aus seinen Versuchen folgendes einfache Gesetz ab: Die Lösungen dieser Salze sind in absorptiometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche Procente Krystallisationswasser enthalten. Dieses Gesetz wurde durch Versuche an Lösungen verschiedener Concentration bestätigt, ferner an Lösungen, die gleiche Procente dieser Salze enthielten und zwar 10 pCt. Auf Grundlage des angeführten Gesetzes musste man erwarten, dass bei Lösungen von gleichem Gehalte an Salzen, die Magnesiasalzlösung am meisten die Absorption der CO_2 beschränken würde, dann das Zinksulfat und schliesslich der Alaun. Ein zweites Gesetz leitet Verfasser ab und formulirt es in folgender Weise: Bei Salzen von gleicher Structur und gleichem Krystallwassergehalt sind die chemischen Aequivalente zu gleicher Zeit die absorptiometrischen.

Hr. B. Louginin macht Mittheilungen über die Wärmemenge, die frei wird bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetter Säuren mit Wasser und Kalilösung. Vor einigen Jahren hatte Hr. Louginin die Untersuchung in Gemeinschaft mit Berthelot unternommen, und wurde besonders das Chloranhydrid der Essigsäure in dieser Richtung dem Versuche unterworfen. Die heutige Mittheilung umfasst die Gährungsbuttersäure und die Valeriansäure. Die Chloranhydride dieser Säuren wurden durch Zusammenbringen von 3 Mol. Säure mit $1 PCl_3$ dargestellt und die Reinheit der Verbindungen durch Analyse der sorgfältig gereinigten Chloranhydride nachgewiesen. Die Zersetzung des Chlorbutyryls geht sehr langsam vor sich und verlangt etwa 15 Min. Dieser Versuch ergab 21887.25 Cal. Zur Controlle der so eben angeführten Zahl wurde dasselbe Chloranhydrid mit 3 pCt.

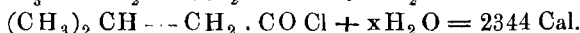
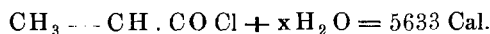
Aetzkalkilösung zersetzt und dabei als Mittelzahl 50307.4 Cal. gefunden, was der Reaction



entspricht. Um aus diesem Fall die bei der Zersetzung des Chloranhydrides mit Wasser gebildete Wärmemenge zu finden, müssen folg. Werthe abgezogen werden. Die Wärmemenge, die bei der Bildung des butters. Kalis entsteht, die früher von den HH. Louginin und Berthelot zu 14950 Cal. gefunden wurde. Da eine 3prozentige Aetzkalkilösung verwandt wurde, welche der spec. W. 0,954 entspricht, so muss die Zahl 14950 um 5 pCt. vermindert werden, was also für die Wärmemenge bei der Bildung des buttersauren Kalis 14200 Cal. giebt. Ferner ist die Wärmemenge in Abzug zu bringen, die sich bei der Bildung von KCl entwickelt. Sie beträgt nach Thomsen's Bestimmungen 13750 Cal. Man hat also $50367 - (14200 + 13750) = 22407$ Cal., während bei der directen Zersetzung durch Wasser 21887 Cal. gefunden wurden. Diese Zersetzung entspricht der Gleichung $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{OCl} + x\text{H}_2\text{O} = \text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 + \text{HCl} + x\text{H}_2\text{O}$. Dabei lösen sich die gebildete Salzsäure und Buttersäure in Wasser. Erstere giebt nach Thomsen 17314 Cal.; für die Buttersäure fanden die HH. Louginin und Berthelot ungefähr 500 Cal. Zieht man diese beiden Zahlen von 22,152 (die Mittelzahl aus beiden Bestimmungen) ab, so erhält man 4338 Cal. für diejenige Wärmemenge, die eigentlich in Folge der Zersetzung des Chlorbutyryls durch Wasser frei wird. Ebenso wurden für die Zersetzung des Chlorvaleryls durch Wasser 2344 Cal. gefunden:



Dieses Chloranhydrid wurde aus der gewöhnl. Valeriansäure (Dimethyllessigsäure) bereitet. Für das aus der durch Oxydation des Amylalkohols erhaltenen Valeriansäure dargestellte. Chloranhydrid fand Hr. Louginin bei der Zersetzung mit Wasser 2773 Cal. Schliesslich werden folgende Resultate zusammengestellt:



Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung der Chloranhydride der Essigsäurereihe durch Wasser bei den höheren Gliedern die gebildete Wärmemenge beständig abnimmt.

Petersburg, den 20. November 1873.