

schwach nach Carbolsäure. Durch Abpressen des übergegangenen Breies und Aufkochen desselben mit destillirtem Wasser behufs Umkrystallisation wird sie von der Carbolsäure mit Leichtigkeit befreit. Durch Umkrystallisiren in destillirtem Wasser (Brunnenwasser, und nicht mit Salzsäure ausgewaschene Filter verursachen wegen ihres Eisengehaltes eine röthliche Färbung) wird sie in den schönsten, absolut weissen Krystallen erhalten. Man versäume übrigens nicht, die Zinnröhre vor dem Gebrauche mit Aether sorgfältig von Fett zu reinigen, welches ihr von ihrer Fabrikation immer anhängt.

Bei der Darstellung im Grossen würde man die Paraffinbäder wohl zweckmässig durch hochgespannten Dampf ersetzen. In hochgespanntem Dampfe, selbst, direct angewandt, verdunstet die Salicylsäure fast gar nicht.

Ich versuchte unter anderem, die Salicylsäure durch directe Einwirkung von Wasserdampf von 5 Atmosphären Ueberdruck, der bekanntlich eine Temperatur von 160° C. hat, zur Verdunstung zu bringen, was nicht gelang; der übergeströmte Dampf hatte kaum Spuren von Salicylsäure mitgenommen. Offenbar wird der Siedepunkt der Salicylsäure durch den hohen Druck entsprechend heraufgerückt. Ich vermuthete, dass demnach die Destillation der Salicylsäure bei verringertem Drucke — etwa bei  $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Unterdruck, noch leichter von statten gehen würde.

Bei der Darstellung im Grossen dürfte es sich ferner empfehlen, in dem Salicylsäurekessel eine Rührvorrichtung anzubringen, um ihr mehr Gelegenheit zur Berührung mit dem durchströmenden Wasserdampfe zu geben.

## Correspondenzen.

### 150. A. Kuhlberg aus St. Petersburg. Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft vom 6./18. März 1875.

Hr. D. Mendelejeff verliest einen Nekrolog des vor einigen Monaten verstorbenen Mitgliedes der russ. chem. Gesellschaft M. Kirpitscheff. Hr. Kirpitscheff hat einige seiner Arbeiten, die er in Gemeinschaft mit Hrn. Mendelejeff ausführte, in diesen Berichten veröffentlicht.

Hr. D. Mendelejeff berichtet über ein neues empfindliches Differentialthermometer, das Quecksilber enthält. Es besteht aus einem Reservoir und zwei aufsteigenden Röhren, von denen die eine ein mit Thermometertheilung versehenes Kapillarrohr ist, während die andere Krahn und Trichter hat. Wenn der Krahn geöffnet ist, so nimmt der Apparat die äussere Temperatur an. Schliesst man dann den

Krahn, so werden die Veränderungen des Quecksilberniveaus der Thermometerröhre die Unterschiede der Temperatur angeben. Es ist sehr leicht, den Apparat so empfindlich zu machen, dass man noch ein Tausendstel eines Grades ablesen kann. Mittelst des Differentialbarometers kann man dieses Thermometer mit dem Luftthermometer in Uebereinstimmung bringen.

Nimmt man für die Dichtigkeit  $\Delta$ , den ursprünglichen Druck  $H$  (Linien der Hg-Säule), die Temperatur  $T$  an, so entspricht einem Grade die Höhe der Säule  $\frac{H \Delta}{13.596} \cdot \frac{\alpha - k}{1 + (\alpha - k)}$   $T$  wenn  $\alpha$  u.  $k$  die Ausdehnungcoefficienten der Luft und des Gefässes sind.

Einige von Regnault gemachte Beobachtungen zeigten Hr. Mendelejeff, dass die Ausdehnung des Quecksilbers mit grösserer Genauigkeit durch die einfache Formel:

$$V_t = 1 + 0.000180 T + 0.00000002 T^2$$

ausgedrückt werden kann, als durch die Formeln von Regnault und Wüllner.

H. D. Mendelejeff erinnert in Folge der Abhandlung von Guthrie (Phylos. Magazin 1875, No. 1) daran, dass er schon 1868 das Hydrat  $\text{Na Cl} + 10 \text{H}_2 \text{O}$  entdeckt und darüber in der Sitzung der russ. chem. Gesellschaft am 5. December 1868 berichtet habe. Hr. Mendelejeff bewies die constante Zusammensetzung dieser und ähnlicher Hydrate dadurch, dass er eine Lösung der Zusammensetzung  $\text{Na Cl} + 10 \text{H}_2 \text{O}$  (32.5 Th.  $\text{Na Cl}$  auf 100 Th. Wasser) sich darstellte und dieselbe bei  $-23^\circ$  vollständig gefrieren liess. Hierbei schied sich eine feste Masse ab, die jedoch dieselbe Zusammensetzung wie die nicht erstarrte Flüssigkeit hatte. Wurde eine stärkere Lösung genommen, so war im Rückstande ein grösserer Gehalt von  $\text{Na Cl}$ , weil sich hier das Hydrat  $\text{Na Cl} + 2 \text{H}_2 \text{O}$  bildete. Bei weniger Kochsalzgehalt ist die feste Masse wasserhaltiger, denn sie schliesst dann Eiskrystalle ein. Auch Guthrie giebt die Temperatur  $-23^\circ$  für das Erscheinen und die Bildung des Hydrates an.

Hr. A. Buttlerow berichtet über eine Arbeit des Hrn. Setschenow. Hr. Setschenow fand, dass bei anhaltender Einwirkung von Kohlensäure auf eine bei Zimmertemperatur gesättigte, wässrige Lösung von Natriumacetat sich Natriumcarbonat bildet und Essigsäure verdrängt wird. Hr. Setschenow stellte die gesättigte Lösung in eine Kältemischung aus Kochsalz und Eis und leitete 4 Stunden hindurch  $\text{CO}_2$  ein. Schon nach 15 bis 20 Minuten kann man den Geruch der Essigsäure wahrnehmen. Es bildet sich  $\text{Na HCO}_3$ . Denselben Versuch will Hr. Setschenow mit Essigäther und Acetamid ausführen.

Hr. A. Buttlerow macht im Namen des Hrn. Popoff einige Bemerkungen betreffend Markownikoff's Bericht über die Oxydation der

$\alpha$ -Oxybuttersäure. Die Bildung der Essigsäure bei den Versuchen des Hrn. Markownikoff erklärt Hr. Popoff durch die Möglichkeit der Anwesenheit von  $\beta$ -Oxybuttersäure in der von Markownikoff gebrauchten Säure. Zur Bestätigung dieser Ansicht theilt Hr. Popoff mit, dass bei der Einwirkung von Brom auf Buttersäure sich zwei Bromsäuren bilden und aus ihnen weiter zwei Oxyssäuren. Die Brombuttersäuren bilden sich schon beim Erwärmen von Brom und Buttersäure bei der Temperatur des Wasserbades und man hat daher nicht nöthig seine Zuflucht zu hohen Temperaturen zu nehmen, wie solches Gorup-Besanez, Schneider, Friedel und Markownikoff verlangen.

Hr. A. Wichnegradsky berichtet über drei neue Pinakoline, die er durch Synthese aus den Chloranhydriden der entsprechenden tertiären Säuren und den organischen Zinkverbindungen erhalten hat. Das Chloranhydrid der Trimethyllessigsäure (1 Mol.) wird zu 2 Molekülen Zinkäthyl hinzugegeben. Das auf diese Weise erhaltene Keton  $\text{C O } \overset{\text{C}(\text{CH}_3)_3}{\text{C}_2\text{H}_5}$  siedet bei  $125.05-126^\circ$  und ist eine farblose Flüssigkeit von pfeffermünz-campherartigem Geruche. Es ist dies das Butyläthylpinakolin. Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.831$ , bei  $21^\circ = 0.810$ . Ausdehnungcoefficient  $0-21^\circ = 0.00109$ . Das Chloranhydrid der Dimethyläthyllessigsäure durch  $\text{PCl}_3$  aus der entsprechenden Säure erhalten, siedet bei ungefähr  $132^\circ$  und zersetzt sich schwer mit Wasser. Aus diesem und Zinkmethyl erhielt Hr. Wichnegradsky ein mit dem eben beschriebenen isomeres Keton

$\text{C O } \begin{array}{l} \text{C}(\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$  Methylamylpinakolin. Es

siedet bei  $131.05-132.05$ . Farblose Flüssigkeit, die wie die vorhergehende riecht. Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.842$ , bei  $21^\circ = 0.825$ . Ausdehnungcoefficient bei  $0-21^\circ = 0.00102$ . Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthyllessigsäure. Endlich erhielt er beim Einwirken des Chloranhydrids der Dimethyläthyllessigsäure auf Zinkäthyl ein Keton

$\text{C O } \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ . Es siedet bei  $150.05-151.05$ . Farblose Flüssigkeit.

Spec. Gew. bei  $0^\circ = 0.845$ , bei  $21^\circ = 0.829$ . Ausdehnungcoefficient  $0-21^\circ = 0.00098$ . Bei der Oxydation erhält man Dimethyläthyllessigsäure, die bei  $186^\circ$  siedet und durch ihre Salze erkannt wurde. Die Oxydation der drei Pinakoline zeigte, dass das Carboxyl mit dem tertiären Radical vereinigt bleibt.

Hr. C. Kern hat die Reactionsprodukte untersucht, die entstehen, wenn Na auf Chloroform einwirkt.

Hr. Menshutkin theilt für Hrn. Osipoff dessen Untersuchun-

gen mit. Hr. Osipoff hat Schwefelsäure verschiedener Concentration auf Amylen einwirken lassen. Verdünnte Schwefelsäure (2 Volume  $H_2SO_4$ , 1 Volum  $H_2O$ , spec. Gew. 1.67<sup>0</sup> bei 20<sup>0</sup>) wurde vorsichtig mit Amylen (Siedep. 32—40<sup>0</sup>) gemischt. Der hierbei erhaltene Alkohol siedet bei 96—97<sup>0</sup>. Farblose Flüssigkeit, nach Kampher und Bittermandelöl riechend. Das daraus bereitete Jodür siedet bei 115 bis 120<sup>0</sup>. Der Alkohol krystallisirt bei —30<sup>0</sup>. Eine in dieselbe Kältemischung gestellte Probe von Amylenhydrat krystallisirte nicht. Aus diesen Reactionen schliesst der Verfasser, dass er es mit dem Dimethyläthylcarbinol Popoff's zu thun habe. Darauf nahm Verfasser ein Gemisch von 2 Th.  $H_2SO_4$  und 1 Th.  $H_2O$  (spec. Gew. bei 20<sup>0</sup> = 1.545<sup>0</sup>). Bei Behandlung des Amylens auf dieselbe Weise erhielt er einen Alkohol, der bei 102—103<sup>0</sup> siedet, sein Jodür bei 125—127<sup>0</sup>. Dieser Alkohol krystallisirt nicht bei —30<sup>0</sup>. Er hatte also das Amylenhydrat von Würtz erhalten. Diese Resultate erklärt Verfasser dadurch, dass er für das Amylen die von Flavitzky gegebene Formel adoptirt  $C \begin{cases} (CH_3)_2 \\ CH.C_2H_5 \end{cases}$ , oder dass das käufliche Amylen aus zwei isomeren Verbindungen besteht, von denen sich jede derselben anders zu  $H_2SO_4$  verhält.

Hr. Menshutkin macht für Hrn. J. Tropp folgende Mittheilung über den Kampher des *Ledum palastre*. Etwa 1000 Pfund der Blätter dieses in der Umgegend Petersburg's wachsenden Gesträuches werden mit Wasser gekocht und die übergehenden Dämpfe condensirt. Hr. Tropp erhielt ein Oel, das sich an der Luft sehr bald in eine krystallinische Masse verwandelt. In Wasser ist diese Substanz fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt sie in schönen, prismatischen Krystallen. Ein Tropfen  $HNO_3$  und  $H_2SO_4$  geben eine dunkelviolette Färbung. Cl, Br, J verändern das Oel in eine schwarze Masse. Beim Kochen des Oeles mit  $HNO_3$  (spec. Gew. 1.35) erhielt der Verfasser orangefarbene Krystalle. Die Analyse des Ledumkamphers gab folgende Zahlen: C 83.4, H 11.4, O 5.1:  $C_{28}H_{48}O$ .

Petersburg, den 25./5. März 1875.

### 151. A. Henninger, aus Paris, 14. April 1875.

Akademie, Sitzung vom 22. März.

Hr. Berthelot hat die Stabilität der Salze der einatomigen Fettsäuren bei Gegenwart von Wasser, sowie die gegenseitige Verdrängung dieser Säuren aus ihren Salzen thermisch untersucht und giebt eine grosse Anzahl Zahlenresultate, welche ich mir zu übergehen er-