

des gereinigten und wasserfreien erhaltenen Alkohols ging die ganze Portion zwischen 102° — 105° über. Der in diesem Falle erhaltene Alkohol ist entschieden identisch mit dem Amylenhydrat von Wurtz und Kolbe. Nicht nur der Siedepunkt und der Geruch, sondern auch seine Unfähigkeit zu krystallisiren bei -30° , wie auch der Siedepunkt (125° — 127°) und die physischen Eigenschaften seines Jodürs zeigen darauf hin.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amylen können sich also Dimethyläthylcarbinol und Methylisopropylcarbinol bilden und ihre Bildung ist wahrscheinlich durch die Concentration der Säure bedingt.

Charkow, Universitätslaboratorium den 6./18. Juni 1875.

367. A. Eltekoff: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. October.)

In der vierten Versammlung der russischen Naturforscher in Kazan hatte ich angezeigt, dass das Bromisobutyl beim Erhitzen auf 230 — 240° in das Bromanhydrid des Trimethylcarbinols übergeführt wird und dass Amylbromid unter denselben Bedingungen bromwasserstoffsäures Amylen giebt. Ich hatte dabei auch zugleich die Gelegenheit auszusprechen, dass durch die Zersetzung der Verbindung in Bromwasserstoff und Amylen und die Wiederverbindung der entstandenen Zersetzungsprodukte diese Verwandlung bedingt sei, wobei aber die Reaction nicht augenblicklich, sondern langsam und während des Erhitzens, d. h. durch Dissociation und Association, vor sich geht. In welcher Art ich diese Arbeit verfolgen wollte, um die Temperatur, bei der die Zersetzung des Bromisobutyls anfängt, und die Temperatur, bei welcher die Umwandlung vor sich geht, genau zu bestimmen, habe ich dabei erklärt. Das Zusammenfallen dieser beiden Temperaturen musste ich als einen Beweis der Richtigkeit meiner Ansichten über den Process der Umwandlung ansehen.

Die Versuche die Verwandlungstemperatur des Bromisobutyls zu bestimmen wurden in der Art ausgeführt, dass die Röhren mit dem Bromid auf bestimmte Temperaturen erwärmt wurden, wobei die Erwärmung in Dämpfen von benzoësaurem Aethyläther (213°), benzoësaurem Butyläther (gegen 230°) und benzoësaurem Amyläther (gegen 250°) vorgenommen wurde. Es zeigte sich dabei, dass die Zersetzungstemperatur zwischen 213 — 230° liegt, dass die Umwandlung des Bromids nie vollständig ist, wie lange man dasselbe auch erhitzt, und dass diese Zersetzung bei einer bestimmten Grenze aufhört. Diese Grenze habe ich gefunden, indem ich das Bromid nach dem Erhitzen mit

circa 5 Volumen Wasser in eine Glasröhre einschmolz und die Röhre auf 100° einige Zeit erhitze. Das Volum des unzersetzten Bromids diente dabei als Anzeiger der Zersetzung. Die letztere wurde als unabhängig von der Temperatur erkannt: bei allen von mir angewandten Temperaturen erhielt ich ungefähr $\frac{1}{2}$ des angewandten Volumens von unverändertem Bromid zurück. Obgleich die Temperatur keinen Einfluss auf die Grenze der Umwandlung zeigt, übt sie entschieden auf die Schnelligkeit der Reaction ein. So fand ich, dass bei einer Temperatur von 250° (Dampf von benzoësaurem Amyläther) die Umwandlung in $\frac{1}{2}$ —1 Stunde vollbracht wird, und da bei dieser Temperatur das Bromid des Trimethylcarbinols dampfförmig wird, so vermindert sich, wie gross auch der Druck sein mag, das Volum des Isobuthylbromids allmählig, und nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde ist gewöhnlich die ganze Flüssigkeit dampfförmig geworden, wenn auch der freie Raum in der Röhre klein ist.

Um die Anfangstemperatur der Dissociation des Isobutylbromids bestimmen zu können, habe ich verschiedene Bestimmungen der Dampfdichte dieses Körpers bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach der Methode von Dumas und in folgender Art vorgenommen. Der Ballon wurde ausgezogen zu einer feinen Capillarrohrspitze, mit der Flüssigkeit im Oelbade auf eine etwas niedrigere Temperatur als die gewünschte erwärmt und zugeschmolzen. Jetzt wurde stärker erwärmt, das Oel möglichst schnell auf die gewünschte Temperatur gebracht und diese Temperatur mittelst eines Regulators so lange constant gehalten, bis man voraussetzen konnte, dass der Dampf des Ballons die Temperatur des Bades erreicht hatte. Die Capillarrohrspitze wurde jetzt mit einem Löthrohr aufgeschmolzen und, nachdem etwas Dampf aus dem Ballon ausgetreten war, wieder zugeschmolzen. In der Art gelang es mir zu beweisen, dass die Temperatur, bei der die Dampfdichte des Isobutylbromids aufhört normal zu sein, d. h. bei der die Dissociation anfängt, ebenso wie die Temperatur, bei der die Umwandlung des Isobutylbromids in das Bromanhydrid des Trimethylcarbinols vor sich geht, zwischen 213 — 230° liegt. Die beiden Temperaturen fallen aller Wahrscheinlichkeit nach zusammen.

Wenn aber die Umwandlung des Isobutylbromids durch Dissociation und Association wirklich bedingt ist, so konnte man, besonders da die Dissociation bis jetzt nur bei Gasen und Dämpfen beobachtet wurde, mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Schnelligkeit der Umwandlung von dem freien, mit Flüssigkeit nicht erfüllten Raume in der Röhre, abhängig sei. Es gelang mir die Wahrheit dieser Hypothese zu beweisen, indem ich gleiche Mengen von Isoamylbromid in Röhren von demselben Durchmesser, aber ungleicher Länge einschmolz und erhitze. (In dem einen Rohre nahm die Flüssigkeit

ungefähr $\frac{1}{5}$ des ganzen Volums ein, das andere Rohr war fast vollkommen ausgefüllt.) Es zeigt sich dabei, dass die Geschwindigkeit, mit der die Umwandlung vor sich geht, von dem über der Flüssigkeit befindlichen freien Raum abhängig ist. Die Umwandlung geht also hauptsächlich in dem Dampf vor.

In Folge dieser Versuche habe ich in der Sitzung der naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow ausgesprochen¹⁾, dass die Umwandlung des Isobutylbromids durch Zerfallen der Verbindung in Butylen und Bromwasserstoff und deren Wiederverbindung hervorgebracht wird und dass die Zersetzung, sowie auch die Wiedervereinigung während des Erhitzens vor sich geht. Es geht hierbei also ein Process der Dissociation und Association gleichzeitig vor und dasselbe findet wahrscheinlich auch bei den Gasen statt, d. h. die Dissociation geht gleichzeitig mit der Association vor, welche letztere aber deshalb nicht zu erkennen ist, weil sich bei derselben die anfängliche Verbindung wieder bildet.

Ich habe diese vorläufige Mittheilung machen wollen, um mir das Recht zu sichern, diese von mir entdeckte Reaction weiter zu verfolgen.

Charkow, Universitätslaboratorium 29./31. August 1875.

368. Herm. W. Vogel: Ueber die Absorbitionsspectra verschiedener Farbstoffe, sowie über Anwendung derselben zur Entdeckung von Verfälschungen.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Verschiedene neuere Publikationen über die Erkennung gewisser Verfälschungen von Getränken durch färbende Stoffe beschreiben mancherlei chemische Reactionen, durch welche man gewisse Farbstoffe und ihre Surrogate nachweisen kann. Diese chemischen Reactionen führen jedoch in solchen Fällen selten zum Ziel, wo man es nicht mit einem, sondern mit mehreren färbenden Stoffen zu thun hat.

Hier kommen Unsicherheiten vor, die den Werth mancher Reagentien illusorisch machen, namentlich gilt dieses in Bezug auf die künstlichen Färbungen des Weines²⁾. Demgegenüber dürfte es wohl nicht ungerechtfertigt sein, wiederum auf die Wichtigkeit des schon

¹⁾ Vergl. Verhandlungen d. naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Charkow 1874.

²⁾ Beim Weinbauer-Congress in Colmar (September d. J.) wurde mehrfach behauptet, dass die Chemie bis jetzt kein Mittel biete, gefälschten Wein von echtem zu unterscheiden, wenn die Fälschung nicht gerade eine sehr plumpe sei. Ein Redner versicherte, es gebe 482 Stoffe, deren sich die Weinfälscher bedienen. Am meisten gefälschte Weine weist Norddeutschland auf.