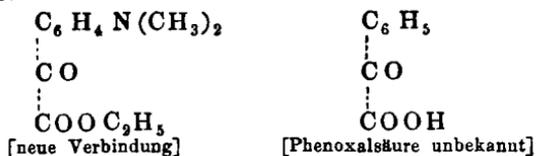


Substanzen verhalten sich bei der genannten Behandlung absolut gleich. Die eingehende Beschreibung seiner Versuche hat Derselbe zur Veröffentlichung in diesen Berichte direct eingesandt.

Hr. Lunge machte verschiedene Mittheilungen technischen Inhalts, über welche er an anderen Orten ausführlich berichten wird.

Hr. W. Michler hat durch Einwirkung des Henry'schen Aethyl-oxalsäurechlorids auf Dimethylanilin den Aethyläther einer Dimethylamidophenoxalsäure erhalten. Die Analysen der Verbindung führen zu der Formel:



Dieser interessante Körper, dessen Constitutionsschema in nächster Beziehung zu der von Kekulé aufgestellten Formel der Isatinsäure steht, wird einem eingehenden Studium unterworfen. Untersuchungen über das Verhalten des Henry'schen Chlorids zu dem Dimethylanilin analogen Verbindungen, sowie zu Kohlenwasserstoffen bei Gegenwart von Zinkstaub sind im Gange.

Weitere Mittheilungen von Hrn. Annaheim, Hrn. V. Meyer werden der Gesellschaft von den HH. Verf. direct übermittelt.

107. G. Wagner, aus St. Petersburg am 13/25. Februar.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft
am 10./22. Februar 1877.

Ich hatte schon mehrere Male Gelegenheit, über Untersuchungen der HH. A. Wischnegradsky und F. Flawitzky, welche den Zweck hatten, die Structur der Amylene, die auf verschiedenen Wegen aus dem Gährungsamylalkohol entstehen, festzustellen, zu berichten. Um sich in dem von diesen beiden und anderen Chemikern angehäuften Material besser orientiren zu können, will ich hier die bis jetzt gewonnenen Resultate kurz anführen. Die Frage über die Isomerie unter den besagten Pentylenen ist durch die Untersuchungen des Hrn. Flawitzky angeregt worden. Er hat die Ansichten seiner Vorgänger über die Structur des käuflichen Amylens und des aus demselben gewonnenen Amylenhydrats untergraben und den Kohlenwasserstoff für Trimethyläthylen, sein Hydrat aber für Dimethyläthylcarbinol erklärt. Zugleich hat er aber auch ein neues Amylen, dessen Siedepunkt er bei 25° beobachtet und dem er die Formel $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ beigelegt hat, durch Einwirkung weingeistiger Kalilauge auf das Jodür

des Gährungsamylalkohols erhalten. Obleich die Eigenschaften der Derivate der beiden Kohlenwasserstoffe sich als vollkommen identische erwiesen¹⁾ und die aus ihnen hergestellten Alkohole bei der Oxydation nur Essigsäure und Aceton lieferten, neigte sich Hr. Flawitzky dennoch zu der Ansicht, der aus dem letzteren Amylen entstandene Alkohol sei Methylisopropylcarbinol. Diese Anschauungsweise gerieth in einen Widerspruch mit den Versuchsergebnissen von Münch, welcher durch Reduction des Methylisopropylketons einen bei 108° siedenden mit dem Amylenhydrat angeblich identischen und zu Methylisopropylketon sich oxydirenden Alkohol hergestellt haben soll. Endlich giebt Ossipoff an, es sei ihm, indem er das käufliche Amylen mit Schwefelsäure verschiedener Concentration behandelte, gelungen, durch Einwirkung der stärkeren Säure einen bei 99° siedenden Alkohol, welchen er für Dimethyläthylcarbinol hält, und bei Anwendung von verdünnterer Schwefelsäure einen bei 102—105° siedenden Alkohol, dem er die Structur $(\text{CH}_3)_2 \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_3$ beilegt, herzustellen.

Um sich aus diesen Widersprüchen herauszufinden, entschloss sich Hr. Wischnegradsky, wie er jetzt mittheilt, vor allem Dimethyläthylcarbinol und Methylisopropylcarbinol synthetisch herzustellen und ihre Derivate mit denen der verschiedenen Amylene zu vergleichen. — Wie erfolgreich dieser Weg war, ist aus Folgendem zu ersehen. — Das aus Chlorpropionyl und Zinkmethyl hergestellte Dimethyläthylcarbinol siedet constant bei 102.5° und erstarrt bei —12°. Der Siedepunkt seines Chlorürs liegt bei 86°, des Bromürs zwischen 108 und 109° und des Jodanhydrids bei 128—129°. Unter dem Einflusse oxydirender Wirkungen geht es in Aceton und Essigsäure über. Der secundäre Alkohol wurde durch Reduction des correspondirenden Ketons mit Natriumamalgam erhalten. Bei der Siedepunktsbestimmung stellte es sich herans, dass der Alkohol nicht bei 108°, wie Münch angiebt, sondern bei 112.5° constant siedet. In einer Kältemischung von Schnee und Ca Cl_2 wird er nicht fest und liefert bei der Oxydation Methylisopropylketon, Essigsäure und Aceton. Gasförmige Jod- und Chlorwasserstoffsäure, desgleichen auch P Cl_5 , führen den Alkohol sogar bei gewöhnlicher Temperatur in die entsprechenden Derivate des tertiären Amylalkohols über. Ein solches Verhalten des Methylisopropylcarbinols gegen die angeführten Reagentien ist Hr. Wischnegradsky dadurch zu erklären geneigt, dass hierbei nicht eine einfache Substitution des Hydroxyls durch Haloid, sondern eine Haloidwasserstoffaddition von Seiten des durch Wasserelimination entstandenen

¹⁾ Siedepunkte der Derivate: des neuen Amylens Hydrat 103—104°; Jodür 129—180°; Acetat 124—125°; Chlorür 85°, des käuflichen: Hydrat 105°; Jodür 180°; Acetat 125°; Chlorür 85° (Berthelot), 90° (Wurtz). Specifische Gewichte der Derivate bei 0°: des neuen Amylens: Hydrat 0.826; Jodür 1.521, des käuflichen Amylens: Hydrat 0.826; Jodür 1.522.

Kohlenwasserstoffes stattfindet. Diese Vermuthung findet darin eine Stütze, dass selbst durch die Einwirkung verdünnter Jodwasserstoffsäure auf den Alkohol, welche bei 100° vorgeht, Amylen und Diamylen entstehen. Methylisopropylcarbinol ist also nicht im Stande, secundäre Halogenderivate zu liefern. Zu denselben kann man jedoch auf anderem Wege gelangen. Wenn man in das bis —20° abgekühlte Amylen von Flawitzky gasförmige Jodwasserstoffsäure einleitet, so werden nur circa 40 pCt. des Kohlenwasserstoffes an die Säure gebunden, während ein bei 21.1—21.3° constant siedendes Pentylen, welches mit dem Amylen aus Aethylamyloxyd, über das ich vor Kurzem berichtet habe, jedenfalls identisch ist, zurückbleibt. Das entstandene Jodür ist mit dem tertiären identisch. Der unangegriffen gebliebene Kohlenwasserstoff verbindet sich mit JH, zwar langsam, bei gewöhnlicher Temperatur zu einem bei 137—139° siedenden Jodanhydrid. Gegen Bromwasserstoff zeigt das Amylen von Flawitzky ein ähnliches Verhalten. Auch hier werden zwei Bromüre, von denen das eine bei 108°, das andere bei 115—116° übergeht, erhalten. Mit ClH verbindet sich der Kohlenwasserstoff nur bei hoher Temperatur, aus welchem Grunde die Herstellung des secundären Chlorürs misslingt. Obgleich diese Halogenderivate des bei 21.1—21.3° destillirenden Amylens (bei geeigneten Reactionen) nicht in Methylisopropylcarbinol, sondern in den tertiären Amylalkohol übergehen, kann es doch, wenn man die Siedepunkte in Betracht zieht, keinem Zweifel unterliegen, dass wir in denselben die wirklichen Derivate des erwähnten secundären Amylalkohols zum ersten Male vor Augen haben.

Diese Experimente des Hrn. Wischnegradsky, ebenso wie die Ergebnisse seiner bereits publicirten Versuche (Diese Berichte IX, 1028 und X, 81), lösen nun den verwickelten Knoten, welcher aus den verschiedenen einander widersprechenden Angaben der oben erwähnten Chemiker geschlungen war. Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass das Amylenhydrat¹⁾ ein tertiärer Alkohol ist, dass Hr. Flawitzky aus seinem Amylen nur tertiäre Derivate dargestellt hat und dass sein Pentylen ein Gemisch (Siedepunkt 23—27°) zweier isomerer Kohlenwasserstoffe ist. Der eine von ihnen (Siedepunkt 21.1—21.3°) ist jedenfalls Isopropyläthylen (CH₃)₂ CH . CH = CH₂, da nur dieser Kohlenwasserstoff die Derivate des Methylisopropylcarbinols liefern kann. Was das andere Pentylen anbetrifft, so könnte man auf den ersten Blick in Zweifel gerathen, ob ihm die Structur

(CH₃)₂ C = CH . CH₃, oder $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array}$ zukommt, da aus

¹⁾ Die Untersuchungen von Wischnegradsky (diese Berichte IX, 1028), wie auch der Umstand, dass Wurtz den Siedepunkt des Alkohols zu hoch (105 bis 108°) gefunden und bei seiner Oxydation, neben anderen Produkten, Propionsäure

jedem von diesen Kohlenwasserstoffen die tertiären Amylverbindungen direct erhalten werden können. Die Entstehung des ersten von diesen Isomeren könnte durch die Annahme, dass das aus dem Jodür des Gährungsamylalkohols unter dem Einflusse weingeistiger Kalilauge unmittelbar entstehende Isopropyläthylen sich theilweise in Trimethyläthylen isomerisirt, interpretirt werden. Wäre aber diese Voraussetzung wahrheitsgemäss, so müsste auch das optisch inactive Amyljodür (aus Amyläthyloxyd) zwei Kohlenwasserstoffe liefern. Dem ist aber nicht so und es bleibt uns also übrig die zweite von den angeführten Formeln für das fragliche Pentylen zu wählen und den Grund seiner Entstehung in der chemischen Dualität des Gährungsamylalkohols zu suchen¹⁾. Was endlich die oben erwähnten Angaben des Hrn. Ossipoff anbetrifft, so hat Hr. Wischnegradsky die Experimente desselben unter Innehaltung der von ihm angegebenen Bedingungen wiederholt und in beiden Fällen tertiären Amylalkohol erhalten.

Hr. A. Butlerow berichtet über Einwirkung von $Zn(CH_3)_2$ auf Bromacetylbromür ($CH_2Br.CO.Br$). Auf Veranlassung des Hrn. Butlerow haben mehrere von seinen Schülern schon seit Jahren diese interessante Reaction zu studiren versucht, aber, theils weil sie sehr stürmisch, oft mit Explosion, verlief, theils weil den Forschern wenig Material zu Gebote stand, waren bis jetzt keine bestimmten Resultate erlangt worden. Auf diese Weise erbte sich diese Reaction von dem einen Studirenden auf den anderen fort, bis die Reihe an Hrn. W. Winogradoff kam, dem es endlich gelungen ist, den sie verhüllenden Schleier zu lüften. Vor allem hat Hr. Winogradoff wahrgenommen, dass die Explosion nur dann erfolgt, wenn, in der Absicht die Reaction zu mässigen, das Zinkalkyl mit Jodmethyl verdünnt und der Reactionskolben von Anfang an stark abgekühlt wird. Unter diesen Bedingungen erfolgt beim Hinzusetzen des Bromacetylbromürs zu Zinkmethyl anfangs keine Einwirkung und es tritt bloss eine Auflösung des ersteren im letzteren ein. Sobald aber beträchtliche Mengen der nicht durchreagirten Flüssigkeiten sich in dem Reactionskolben angesammelt haben, beginnt eine stürmische Reaction, Zink- und Jodmethyl gerathen ins Sieden, weisse Nebel werden entwickelt und es erfolgt meistens eine Explosion. Um diesem vorzubeugen, ist es rathsam die Reaction im Anfange in Abwesenheit von Jodalkyl zu leiten und zum Abkühlen des Kolbens dann erst, wenn die Reaction zu energisch wird, Zuflucht zu nehmen. Wenn man diese Vorsichtsmassregeln innehält und beachtet, dass die Reaction während des Zusam-

erhalten hat, machen die Vermuthung, dass dem tertiären Alkohol unbedeutende Mengen von Methylpropylcarbinol beigemischt sind, sehr wahrscheinlich.

¹⁾ Dieser Kohlenwasserstoff ist also wahrscheinlich mit dem von Le Bel aus activem Amyljodür durch alkoholische Kalilauge bereiteten identisch, vorausgesetzt, dass Le Bel über ein von Isopropyläthylen freies Präparat verfügte.

menbringens der Flüssigkeiten immerfort im Gange bleibt, so wird man vor jedem Unfalle geschützt. Nachdem die nöthigen Mengen der Flüssigkeiten (auf 1 $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COBr} - 3 \text{Zn}(\text{CH}_3)_2$) zusammengebracht sind, lässt man den Reaktionskolben 1—5 Wochen stehen und zersetzt alsdann seinen Inhalt mit Wasser. Nach 1 oder 2 Tagen scheiden sich aus der Flüssigkeit nadelartige Krystalle aus; dieselben liefern aber bei der Zersetzung durch Wasser kein Oel und stellen wahrscheinlich, worauf die Analyse hinweist, $\text{Zn} \left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ vor. Das auf ge-

wöhnliche Weise behandelte, flüssige zinkorganische Reaktionsprodukt lieferte neben einer bromhaltigen, erstickend riechenden Substanz einen bei 112.5° siedenden Alkohol von der Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$. Derselbe ging bei der Oxydation in Methylisopropylketon über und lieferte mit PCl_5 ein Chlorür, welches zwischen $86 - 87^\circ$ überging und mit JH ein Jodanhydrid mit dem Siedepunkte $127 - 129^\circ$ gab. Dieser Alkohol besitzt also alle die Eigenschaften, welche nach den Angaben des Hrn. Wischnegradsky das Methylisopropylcarbinol charakterisieren, und ist folglich mit dem letzteren identisch.

Was nun die Interpretation dieser merkwürdigen, vollkommen unerwartete Resultate liefernden Reaction anbelangt, so schlägt Hr. M. Kaschirsky, auf eine Analogie gestützt, die folgende vor. Bekanntlich liefert das Glycoljodhydrin bei Einwirkung von Zinkmethyl, wie Butlerow und Ossokin gezeigt haben, nicht den erwarteten normalen Propylalkohol, sondern Dimethylcarbinol. Diese letztere Reaction deutet Hr. M. Kaschirsky in folgender Weise. Das Produkt der ersten Phase $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}_2\text{OZnCH}_3$ gehe unter Abscheidung von $\text{Zn} \left\{ \begin{array}{l} \text{J} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ in Aethylenoxyd über und dieses letztere iso-

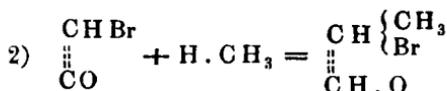
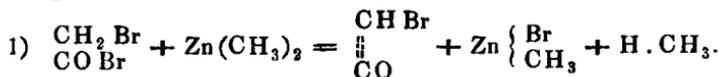
merisire sich im Moment der Entstehung in Acetaldehyd, aus welchem durch Einwirkung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, ebenso wie (nach den Untersuchungen ihres Correspondenten) unter dem Einflusse von Zinkäthyl, Methyläthylcarbinol, der secundäre Propylalkohol, entsteht. Ebenso setzt Hr. Kaschirsky voraus, dass $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{COBr}$ zuerst in

$\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{OZnCH}_3 \\ \searrow (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ verwandelt wird, und dass diese Verbindung in

$\text{Zn} \left\{ \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right.$ und in Butylenoxyd $\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{O} \\ \searrow (\text{CH}_3)_2 \end{array}$ übergeht, welches letztere

in Isobutylaldehyd, aus dem erst Methylisopropylcarbinol entsteht, zerfällt. Hr. Butlerow hebt hervor, dass die besagte Reaction auch in anderer Weise interpretirt werden kann. Man kann sich nämlich

denken, dass in irgend einer Phase der Reaction, unter dem Einflusse von $Zn(CH_3)_2$, Bromwasserstoff unter Bildung von $Zn \begin{Bmatrix} Br \\ CH_3 \end{Bmatrix}$ und Methan eliminirt wird und dass letzteres im Entstehungszustande die freigewordenen Affinitäten in der Weise, wie es durch folgende Gleichungen veranschaulicht wird, sättigt:



Im Uebrigen geht die Reaction ihren gewöhnlichen Gang: der Sauerstoff wird durch (CH_3) und $(OZnCH_3)$ und das Brom durch (CH_3) , vor oder nach der Bromwasserstoffabspaltung, ersetzt. Diese zweite Auffassungsweise kann, meiner Ansicht nach, in folgender Weise modificirt werden. Es ist nämlich denkbar, dass $CHBr \cdot CO$ sich nicht mit CH_4 , sondern mit $Zn(CH_3)_2$ verbindet, und dass dadurch eine zinkorganische Verbindung entsteht, welche in analoger Weise wie die nach der Voraussetzung von Frankland und Duppa das äthylamyl-

hydroxalsaure Aethyl producirende $\left(\begin{array}{c} \text{also } \begin{array}{c} CH \begin{Bmatrix} CH_3 \\ Br \end{Bmatrix} \\ | \\ C \end{array} \begin{Bmatrix} O \\ ZnCH_3 \end{Bmatrix} \end{array} \right)$ construirt

ist.

Ich habe noch schliesslich zu erwähnen, dass Hr. Winogradoff auch aus $Zn(C_2H_5)_2$ und Bromacetyl bromür eine alkoholische Substanz, welche bei $165-166^\circ$ siedet, die Zusammensetzung $C_8H_{18}O$ hat und unter dem Einflusse von PCl_5 und JH Alkylhaloide liefert, dargestellt hat. Wegen Mangel an Material konnte die Structur dieses Alkohols zwar nicht ermittelt werden, aber wenn man zulässt, dass die Reaction hier in derselben Richtung, wie beim $Zn(CH_3)_2$ verläuft, so muss man für ihn die Formel $\begin{array}{c} CH(C_2H_5)_2 \\ CH \cdot OH \\ C_2H_5 \end{array}$ wählen.

Hr. A. Butlerow verliert weiter 2 Abhandlungen aus dem chem. Laboratorium der Universität in Moskau. Hr. G. Krestownikoff hat das Verhalten des Isobernsteinsäureäthylesters (Methylmalonsäureester) gegen Hitze studirt, in der Hoffnung, denselben durch Kohlensäureabspaltung in Methyläthyllessigsäure



überzuführen. Es hat sich aber gezeigt, dass der Ester (als ein farbloses, in Wasser untersinkendes und in demselben unlösliches

Liquidum von schwachem, angenehmen Geruch aus dem Silbersalz und C_2H_5J bei 100 dargestellt) selbst bei einer den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur nicht zersetzbar ist. Was die Eigenschaften der noch wenig bekannten Methylmalonsäure anbelangt, so stimmen die Beobachtungen des Hrn. Krestownikoff in mancher Beziehung mit den Angaben von Byk nicht überein. So hat Hr. Krestownikoff beobachtet, dass das Silbersalz aus einer concentrirten Lösung des Ammoniumsalzes als ein schwerer, körniger Niederschlag ausfällt, der beim Uebergiessen mit Wasser in eine lockere, krystallinische Masse übergeht. Dieses charakteristische Merkmal wird besonders dann in die Augen springend, wenn der Niederschlag mit einem grossem Ueberschuss von Wasser geschüttelt wird; es tritt dabei eine plötzliche Auflösung ein, alsdann scheiden sich einige Krystalle aus und nach einigen Minuten verwandelt sich die Lösung in eine Masse dünner, nadelartiger Krystalle. Das krystallinische Salz ist sehr schwer in kaltem und etwas leichter in siedendem Wasser löslich. Byk giebt ferner an, dass die Isobernsteinsäure auch dann entsteht, wenn die Reaction zwischen Chlorpropionsäureester und KCN in alkoholischer Lösung vorgenommen wird. Hr. Krestownikoff hat hingegen beobachtet, dass unter diesen Bedingungen die erwähnte Säure gar nicht gebildet und dass, statt derselben, Milchsäure zusammen mit einer anderen, der Isobernsteinsäure sehr ähnlichen Säure, erhalten wird. Letztere, anscheinend ein Polymeres der Acrylsäure (Paracrylsäure, wie sie der Autor nennt), krystallisirt aus Wasser in kurzen Prismen, schmilzt bei $180-182^{\circ}$ und sublimirt beim weiteren Erhitzen unter Entwicklung von weissen, erstickend riechenden Dämpfen, welche sich jedoch von denen der Bernsteinsäure unterscheiden. Mit Eisenchlorid liefert sie einen braunen Niederschlag, welcher mit dem der Bernsteinsäure grosse Aehnlichkeit hat.

Bekanntlich werden bei der Einwirkung von Silberoxalat weder aus Methylenjodür, noch aus Benzylidendichlorür Aethylenjodür oder Amylenbromür Oxalsäureester gebildet. Hr. Karetnikoff hat nun gezeigt, dass auch Aethylen- und Propylenbromür keine Ausnahme von der Regel machen. Die einzigen Reactionsprodukte sind, ausser Ag, Br und CO_2 , Aethylen in dem einen und Propylen in dem anderen Falle.

Hr. W. Alexejeff theilt Näheres über die gegenseitige Löslichkeit von Phenol und Wasser, und Amylalkohol und Wasser mit. Ich habe bereits erwähnt (diese Ber. IX, 1442). Hr. Alexejeff habe gefunden, dass nur diejenigen Flüssigkeiten der Hypothese von Dossios folgen, d. h. die Löslichkeit in Wasser nur derjenigen Flüssigkeiten, die entweder keine, oder beständige Hydrate bilden, mit der Temperatur zunimmt. Er hat nämlich die Zunahme gegenseitiger Löslich-

keit von Phenol, dessen Hydrat beständig ist, und Wasser mit der Temperatur und die Mischbarkeit dieser Flüssigkeiten bei 84° in jedem Verhältnisse constatirt; zugleich aber dargethan, dass die Löslichkeit des Amylalkohols, welcher ein sehr unbeständiges Hydrat bildet, in Wasser mit der Temperatursteigerung abnimmt. Die Mischbarkeitsbestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt. Zugeschmolzene Glasröhren, welche abgewogene Mengen von Phenol und Wasser, oder Amylalkohol und Wasser enthielten, wurden in einem mit Wasser angefüllten Becherglase so lange erwärmt, bis der Röhreninhalt klar wurde. Alsdann wurde das Erhitzen eingestellt, in das Becherglas unter fortwährendem Umrühren, nach und nach kaltes Wasser, bis zum Eintritt der Trübung in dem Röhreninhalte hinzugesetzt und in demselben Moment die Temperatur beobachtet. Auf diese Weise wurde also die Temperatur, bei der die abgewogenen Mengen der Flüssigkeiten mischbar sind, festgestellt. Die andere Verfahrungsweise lieferte weniger genaue Resultate und bestand in der Bestimmung der Zusammensetzungen von Lösungen, welche bei verschiedenen Temperaturen bereitet waren.¹⁾ Die erste Methode lieferte bei der Löslichkeitsbestimmung von Phenol in Wasser folgende Resultate:

Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	3.75	4.83	4.85	5.13	5.27	
Temperatur	trübt sich nicht bei -10°	+ 11	+ 12	+ 25	+ 26	
Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	13.78	17.3	17.97	18.78	20.05	
Temperatur	+ 80	+ 82	+ 83	+ 83	+ 83	
Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	5.36	6.19	7.33	8.03	9.83	11.83
Temperatur	+ 35	+ 45	+ 58	+ 59	+ 72	+ 77
Der Gehalt an C_6H_6O in 100 Theilen der Lösung	23.77	24.12	33.23	37.39	40.01	
Temperatur	+ 84	+ 84	+ 84	+ 84	+ 84	

¹⁾ Die letztere Methode wurde bloss bei den Mischbarkeitsbestimmungen von Amylalkohol mit Wasser verwendet.

und von Wasser in Phenol:

Das Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	16.38	19.85	20.92	23.3	26.75	26.93	31.99	34.44	
Temperatur	trübt sich nicht bei -10		-5	+9	+32	+43	+53	+60	
Der Gehalt an Wasser in 100 Theilen der Lösung	34.77	35.10	40.72	47.54	49.52	59.85	59.99	66.77	76.23
Temperatur	+61	+62	+71	+78	+80	+84	+84	+84	+84

Phenol folgt also der Hypothese von Dossios: die Löslichkeit wächst anfangs beinahe proportional der Temperaturerhöhung, später rascher und bei 84° endlich tritt eine Mischbarkeit in jedem Verhältnisse ein. Hr. Alexejeff hebt dabei hervor, dass, da in der Löslichkeitszunahme bei der Schmelztemperatur des Phenols keine Störung eintritt, der Aggregatzustand eines Körpers auf seine Löslichkeit keinen Einfluss ausübt.

Dasselbe Verfahren gab bei der Löslichkeitsbestimmung von Amylalkohol in Wasser folgende Daten:

Der Gehalt an $C_5H_{12}O$ in 100 Theilen Wasser	4.23	3.89	3.50	2.99	2.72	2.50	2.34	2.34	2.50	2.72
Temperatur	0	+4	+8	+18	+24	+31	+49	+57	+81	+90

und von Wasser in $C_5H_{12}O$:

Der Gehalt an H_2O i. 100 Thl. $C_5H_{12}O$	8.92	9.29	9.73	10.21	10.74	10.98	12.48	12.58	13.65	14.33	14.98
Temperatur	+8	+19	+26	+34	+44	+45	+66	+68	+79	+84	+90

Daraus ist zu ersehen, dass die Löslichkeit des Amylalkohol in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt bis ein Minimum erreicht wird, wonach wieder Steigerung eintritt. Hier hat also im Allgemeinen dieselbe Erscheinung, wie beim Glaubersalz statt und es liegt auf der Hand, hier dieselbe Ursache, wie dort, d. h. das Zerfallen des Hydrats vorauszusetzen. Die Löslichkeitszunahme des Wassers in $C_5H_{12}O$ mit der Temperatur interpretirt Hr. Alexejeff durch die Voraussetzung, dass unter diesen Bedingungen keine, oder beständige Hydrate des Amylalkohols existiren. —

Hr. A. Letny theilt mit, dass das Harz, welches bei der Leuchtgasfabrikation aus Holz und Mineralöl entsteht, dieselben Bestandtheile, wie der Steinkohlentheer, d. h. aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole,

Anthracen, Phenanthren und Naphtalin enthält. Dieselben Produkte erhält man beim Durchleiten des Bergöls durch eine mit ohle angefüllte glühende Röhre. -

Hr. P. Latschinoff stellt eine neue homologe Reihe, deren Glieder in ihren Formeln sich durch $(C_5H_8)_n$ unterscheiden, auf. Ich werde künftig ausführlicher hierüber mittheilen.

Hr. S. Kowalewsky berichtet über Electrolyse einer wässerigen Kupfervitriollösung und giebt an, dass dabei an den Electroden Flüssigkeiten, an der Katode Wasser und an der Anode Kupfersulfat, welches letztere die Electrode nach einiger Zeit mit Krystallen überdeckt, abgeschieden werden. Diese Erscheinung findet in der Annahme, dass der Wirkung des galvanischen Stromes nicht das wasserfreie Salz, sondern ein Hydrat unterliegt, eine Erklärung.

Hr. N. Meuschutkin theilt für die HH. C. O. Cech und P. Schwebel mit, dass das beim Zusammenbringen von Dichloressigsäure und Anilin entstehende dichloressigsäure Anilin durch concentrirte Natronlauge in der Kälte in Anilin und Dichloressigsäure zersetzt wird. Durch verdünntere Natronlauge hingegen vermag man nur einen geringen Theil des Anilins aus dem dichloressigsäuren Anilin auszuscheiden. Der grösste Theil des letzteren entgeht der Zersetzung und zerfällt erst beim Kochen in Isocyanphenyl, Ameisensäure und ClH — (cfr. diese Ber. X, 288).

Hr. S. Kern giebt eine neue Methode zur Bestimmung des Chromgehalts im Chromeisenstein. Das Verfahren von Klark, welches auf der Ueberführung des Chromoxyds in Chromsäure und dem Titiren der letzteren mit Eisenoxydulsalzen beruht, liefert zwar sehr genaue Resultate, ist aber, wegen ihrer Umständlichkeit für die Technik unbequem. Hr. Kern empfiehlt deshalb ein neues, auf der Unlöslichkeit des wasserfreien Chromoxyds in concentrirter Salzsäure gegründetes Verfahren; 0.5 Grm. des gepulverten und ausgewaschenen Minerals werden mit saurem schwefelsauren Kalium geschmolzen; die Schmelze wird gepulvert und in Salpetersäure, unter Hinzusetzen geringer Quantitäten chlorsauren Kalis, gelöst. Die Lösung wird von der Kieselsäure abfiltrirt und aus dem Filtrat Eisen und Chrom durch Schwefelammonium ausgefällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, getrocknet, gegläht, gepulvert und mit concentrirter Salzsäure behandelt. Das rückständige Chromoxyd wird abfiltrirt, gegläht und gewogen. Diese Methode, welche besonders bei chromreichen Mineralien gute Dienste leistet, ist für technische Zwecke vollkommen genügend, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

0.5 Grm. Chromeisenstein	No. liefern	Klark.		Kern.	
		Cr_2O_3 in pCt.	Cr_2O_3 in pCt.	Cr_2O_3 in pCt.	Cr_2O_3 in pCt.
- - -	- 1 -	0.320	20.6	0.319	20.5
- - -	- 2 -	0.200	12.8	0.199	12.8
- - -	- 3 -	0.080	5.2	0.076	4.89

Hr. D. Mendelejeff bemerkt bei dieser Gelegenheit, dass, wie er sich durch viele Experimente überzeugt hat, der Chromgehalt bequem und genau durch die Bestimmung des spec. Gewichts des Chromeisensteins ausfindig gemacht werden kann.

108. R. Gerstl: Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1997, J. Christy, London. (Dr. P. Fournaise, Paris.)

„Wasserdichte Composition für Gewebe.“

Datirt 1. Juni 1875.

Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer aus 80 Theilen essigsaurer Thonerde und 8 Theilen isländischem Moose in 912 Wasser bestehenden Lösung behandelt.

2001. A. A. Mondollot, fils, Paris. „Darstellung künstlicher kohlensaurer Getränke.“

Datirt 1. Juni 1875.

2003. H. Deacon, Widnes. „Chlorfabrikation.“

Datirt 1. Juni 1875.

Es handelt sich hier um Reinigung der zu zersetzenden Salzsäure von der ihr anhaftenden Schwefelsäure, und wird dies bewerkstelligt entweder mittelst Waschen des Gases mit wässriger Salzsäure, oder Durchleiten desselben durch eine Masse hoch erhitzten Kochsalzes.

Die erstere Reinigungsmethode wird in einem gewöhnlichen Condensator, der aber erwärmt wird, ausgeführt; im zweiten Verfahren muss die Temperatur hoch genug sein, um die Zersetzung des Kochsalzes durch die Schwefelsäure zu ermöglichen.

2042. G. T. Bousfield, Sutton, Grafsch. Surrey, Engl. (*Société Anonyme du Cuivre Français, Paris.*) „Gewinnung von Kupfer aus verschiedenen Mutterlaugen.“

Datirt 3. Juni 1875.

Das Metall wird durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, und das zur Darstellung dieses Gases erforderliche Schwefeleisen wird durch Erhitzen von Schwefelkies mit altem Eisen gewonnen.

2044. F. Greening, London. „Verwendung von löslicher Schiessbaumwolle zur Darstellung plastischer Verzierungen.“

Datirt 3. Juni 1875.

2045. W. R. Lake, London. (W. Rogers, Leechburgh, Pennsylv., V. St.) „Gewinnung von Roheisen.“

Datirt 3. Juni 1875.