

scheinungen beruhen auf gleichzeitig statthabenden Wärmewirkungen, welche den entwickelten Wasserstoff mit einer grösseren oder geringeren Anzahl von Calorien begaben. Die Wärmewirkung könne entweder durch den Process der Wasserstoffentwicklung selbst oder durch andere dieselbe begleitende chemische oder physikalische Vorgänge hervorgebracht werden. Eine wässerige Lösung von Kaliumchlorat werde durch Zink nicht zu Chlorür reducirt, wohl aber dann, wenn das Zink auf gleichzeitig in der Lösung vorhandenes Kupfersulfat, Quecksilbernitrat oder Bleiäacetat zersetzend wirke und hierdurch Wärme frei werde und in solchen Fällen sei die reducirte Menge von Chlorat, entsprechend der freigewordenen Wärmemenge, eine grössere oder geringere. Tommasi unterstützt seine Argumentationen durch eine Reihe auf die Reduction von Kaliumchlorat zu Chlorür sich beziehender Experimente und quantitativer Bestimmungen, in welchen die Reduction mit gleichzeitig statthabenden chemischen oder elektrolytischen Vorgängen in nähere Beziehung gebracht wird. Die Darlegung der Einzelheiten der Versuche und der Controlversuche lässt einen kürzeren Auszug nicht zu, und es muss bezüglich derselben auf die Abhandlung selbst verwiesen werden.

In einem im Jahresbericht für 1876, p. 160 angeführten Vorlesungsversuch bringt M. Rosenfeld die Verbrennung von Wasserstoff und von Knallgas unmittelbar vergleichend zur Anschauung, indem er in einer mit Wasserstoff gefüllten Kugelpipette von etwa 15 Cc. Inhalt, während der Verbrennung des ersteren, durch die von unten nachdringende atmosphärische Luft Knallgas sich bilden lässt. Dieser allerdings sehr demonstrative Versuch kann völlig gefahrlos in weit grösseren Maassstabe ausgeführt werden und gestaltet sich dem entsprechend effectvoller. Seit 20 Jahren bediene ich mich hierzu einer etwa  $1\frac{1}{2}$  Liter fassenden hohen und enghalsigen Glasglocke, etwa 30 Centim. hoch, 8 Centim. weit und mit einem 9 Mm. weiten Hals. Während des Entzündens des Wasserstoffs wird die Glocke aus der Wanne emporgehoben. Die Explosion erfolgt mit dumpfem Knall, noch ehe die theoretisch erforderliche Menge von atmosphärischer Luft hinzugetreten ist und es ist mir auch nicht ein einziges Mal vorgekommen, dass das Gefäss gesprengt worden wäre.

524. G. Wagner, aus St. Petersburg den 12./24. November.

Sitzung der russischen chemischen Gesellschaft  
am 5./17. November 1877.

Hr. Eltekoff hat das in der vorigen Correspondenz erwähnte, aus demjenigen Bestandtheil des käuflichen Amylens, welcher Hr. Wischnegratzki Methylpropylcarbinol geliefert hat, dargestellte,

Valerylen (Siedep. 51—52°) jetzt eingehender untersucht: nämlich seine Dampfdichte bestimmt und es der Oxydation unterworfen. Dabei wurde gefunden, dass dasselbe unter dem Einflusse von  $K_2Cr_2O_7$  und  $SO_4H_2$  Essig- und Propionsäure liefert. Diese Oxydationsprodukte führen zu der Formel  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$ . Das auf diese Weise construirte Valerylen kann aber nur aus dem Amylenbromür  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  entstanden sein, weshalb dem Pentylen selbst die Structur  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot CH_3$  beigelegt werden muss.

An dieses Factum und an die bereits früher von ihm und anderen Forschern beobachteten Thatsachen knüpft Hr. Eltekoff einige Betrachtungen bezüglich der Abscheidung von Haloïdwasserstoffelementen aus den Haloïdverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$ . Nach seiner Ansicht folgt die besagte Abscheidung einer anderen Regelmässigkeit, als die Umwandlung der Haloïdwasserstoffverbindungen der Kohlenwasserstoffe  $C_nH_{2n}$  in die Olefine. Dort geht bekanntlich, wie Hr. Saytzeff bemerkt hat, mit dem Haloïd stets der Wasserstoff von dem am wenigsten hydrogenisirten benachbarten Kohlenatome fort, hier hingegen zieht das Haloïd des ersten austretenden Haloïdwasserstoffmoleküls den Wasserstoff des mit dem anderen Haloïdatom in Verbindung stehenden Kohlenstoffatoms nach sich. So giebt  $CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$  zwei Derivate:  $CH_3CH = CH \cdot Br$  und  $CH_3 \cdot CBr = CH_2$ . (Reboul), Isobutylenbromür  $(CH_3)_2C = CHBr$  (Butlerow) und  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$ , da das aus ihm erhaltene Valerylen die Structur  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$  hat, entweder  $CH_3 \cdot CH_2CH = CBr \cdot CH_3$  oder  $CH_3CH_2CBr = CH \cdot CH_3$ , wenn nicht beide Verbindungen zugleich. Dieselbe Gesetzmässigkeit findet auch dann statt, wenn das mit dem Haloïd nicht verbundene benachbarte Kohlenatom ärmer an H ist, als dasjenige, an welchem das andere Haloïdatom fixirt ist. Dafür spricht der Umstand, dass  $(CH_3)_2CH \cdot CHBr \cdot CH_2Br \cdot CH_3$  wie Hr. Eltekoff gezeigt hat, Isopropylacetylen liefert. Der Austritt des zweiten Haloïdwasserstoffmoleküls geschieht im Falle, wenn die beiden mit den Haloïden verknüpften Kohlenatome hydrogenisirt sind, in der Weise, dass das Wasserstoffatom desjenigen Kohlenatoms davongeht, an welchem das zuerst abgeschiedene Haloïdatom angeheftet war; beide erwähnten Monobrompropylene liefern das Allylen  $CH_3 \cdot C \equiv CH$  —,  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$  giebt  $CH_3 \cdot CH_2 \cdot C \equiv C \cdot CH_3$  und Isopropyläthylenbromür geht, wie gesagt, in Isopropylacetylen über. Ist aber nur das eine von beiden, mit den Haloïden in directer Verbindung stehenden Kohlenatomen hydrogenisirt, so erfolgt entweder die Abscheidung des zweiten Haloïdwasserstoffmoleküls gar nicht, wie z. B.

aus  $(CH_3)_2C = CHBr$  und  $\begin{array}{c} CH_3 \\ \diagdown \\ C \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{array} = CHBr$ , oder es geht wahr-

scheinlich der Wasserstoff des anderen beschriebenen Kohlenatoms aus der Verbindung fort. Deshalb ist Hr. Eltekoff geneigt dem Valerylen, welches aus Trimethyläthylenbromür entsteht, die Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{C}::\text{C}::\text{CH}_2$  beizulegen. Für die Richtigkeit dieser letzten Schlussfolgerung spricht, meiner Ansicht nach, der Umstand, dass besagtes Valerylen einen Alkohol von der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$  (Reboul, Eltekoff und Lagermark) liefert, was jedenfalls auf die Abwesenheit dreifach gebundener Kohlenstoffe hinweist. Bezüglich des Austritts beider Haloidwasserstoffmoleküle aus solchen  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{X}_2$ , in denen die Kohlenatome, welche mit den Haloïden in Verbindung stehen, wasserstofffrei sind, spricht Hr. Eltekoff die Ansicht aus, dass er alier Wahrscheinlichkeit nach der von Hrn. Saytzeff bezüglich der Umwandlung von  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{X}$  in die Olefine formulirten Gesetzmässigkeit folgen wird.

Hr. Latschinoff theilt mit, dass Cholsäure (aus Ochsen-galle) und die von ihm aus Gehirncholesterin erhaltenen Cholestensäuren, unter dem Einflusse von Kaliumpermanganat, die gleichen Oxydationsprodukte und scheinbar in denselben Mengenverhältnissen geben: nämlich Essigsäure,  $\text{CO}_2$  und Cholesterinsäure. Ferner hat er gefunden, dass die Angaben bezüglich der Entstehung von Stearin-, Palmitin- und Margarinsäure bei der Oxydation der Cholsäure sich auf eine unreine Säure, welcher die erwähnten fetten Säuren beigemischt sind, beziehen. Die Reindarstellung der Cholsäure gelingt nicht durch Umkrystallisiren der Säure selbst aus Alkohol und Auswaschen mit Aether, kann aber durch Umkrystallisiren des Bariumsalzes bewerkstelligt werden. Diese Untersuchung wird fortgesetzt.

Die HH. Beilstein und Kurbatoff haben gefunden, dass  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$  (Schmpkt.  $48^\circ$ ) unter dem Einfluss von Schwefelammonium, statt sich zu reduciren, das Sulfid  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]_2\text{S}$  liefert, welches bei  $193^\circ$  schmilzt und beim Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure das Sulfon  $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2]\text{SO}_2$  (?) von dem Schmpkt.  $240\text{--}241^\circ$  giebt. Das Sulfid wird auch erhalten, wenn Chlordinitrobenzol mit  $\text{K}_2\text{S}$ , oder sogar mit  $\text{KHS}$  behandelt wird. Dichlornitrobenzol (Schmpkt.  $55^\circ$ ) geht hingegen, unter dem Einflusse des letzteren Reagenten, in Mercaptan  $\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NO}_2\text{SH}$ , dessen Schmpkt. zwischen  $212\text{--}213^\circ$  liegt, über und giebt mit  $\text{K}_2\text{S}$  das bei  $149\text{--}150^\circ$  schmelzende Sulfid  $(\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{NO}_2)_2\text{S}$ .

Hr. Menschutkin beschreibt einen von Radulowitsch construirten Apparat, in welchem die Luft mittelst des Phosphors ozonirt wird.

Hr. Wischnegradzky hat in seiner Abhandlung „über verschiedene Amylene und Amylalkohole“ die Ansicht ausgesprochen, Hr. Flavitzky habe den Uebergang des Isopropyläthylens in Trimethyläthylen gar nicht realisirt, da die Jodwasserstoffverbindung,

welche zu seinen Experimenten gedient hat, durch Sättigen des bei 25° siedenden Amylengemenges mit HJ bei 0° hergestellt war, also unter Bedingungen, unter denen, wie Hr. Wischnegradzky gezeigt hat, nur tertiäres Amyljodür erhalten wird. Diese Bemerkung veranlasst Hrn. Flavitzky Näheres über die Bedingungen, unter welchen die in Zweifel gezogene Reaction ausgeführt war, anzugeben. Die gegebenen Erklärungen erlauben den Schluss zu ziehen, dass Hr. Flavitzky, ausser dem tertiären, auch das secundäre Amyljodür in Händen gehabt hat.

## 525. Titelübersicht der in den neuesten Zeitschriften veröffentlichten chemischen Aufsätze.

### I. Justus Liebig's Annalen der Chemie.

Bd. 189, Heft 8.

- Landolt, H. Untersuchungen über optisches Drehungsvermögen. (Erste Abhandlung.) S. 241.  
 Miller, Dr. Wilh. von, Privatdocent. Ueber die chemischen Verbindungen im flüssigen Storax. (Zweite Abhandlung.) S. 338.  
 Lehmann, Jul. Ueber eine neue Methode der Casein- und Fettbestimmung in der Milch. S. 358.  
 Skraup, Dr. Zd. Hanns. Zur Kenntniss der Eisencyanverbindungen. S. 368.  
 Maly, Richard. Ueber ein neues Derivat des Sulfoharnstoffs: die Sulphydantoin-säure (Sulfo-carbamidessigsäure). S. 380.

### II. Archiv der Pharmacie.

November.

- Husemann, A. Nekrolog. S. 385.  
 Berthelot. Ueber das salpetrige Ammoniak. S. 402.  
 Scolosuboff, D. Ueber die Ansammlung des Arsens in den verschiedenen Geweben der vergifteten Thiere. S. 404.  
 Löwy, J. Untersuchungen aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat. S. 407.  
 Stoeder, W. Ueber Calcaria phosphorica. S. 416.  
 Bong, G. Untersuchungen über die Prusside (Cyaneisenverbindungen). S. 424.  
 Berthelot, Coulier und d'Almeida. Die Verification des Baumé'schen Aräometers. S. 429.  
 Hirschsohn, Ed. Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Dorpat (Schluss). S. 434.

### III. Archives des sciences physiques et naturelles.

No. 238, (Octobre).

- Zorn, W. Sur le nitrosyle-argent. P. 359.  
 Gnehm, E. et Wyss, G. Sur les dérivés de la diphénylamine. P. 359.  
 Landolph, Fr. Action du fluorure de bore sur quelques substances organiques. P. 360.

### IV. Comptes rendus.

No. 20, 21.

- Chevrenl. Résumé d'une histoire de la matière (quatrième Note). P. 875.  
 Berthelot. Observations sur les principes du travail maximum et sur la décomposition spontanée de baryum hydraté. P. 880.  
 -- Sur les limites de l'éthérisation. P. 883.