

**331. N. Menschutkin und D. Konowalow: Ueber die
Dampfdichte einiger tertiären Amylverbindungen.**

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Dampfdichtebestimmungen der tertiären Amylverbindungen waren in der Absicht die Zersetzung und Dissociation dieser Verbindungen durch Wärme zu studiren, ausgeführt. Diese Untersuchung werden wir später ausführlich veröffentlichen, vorerst wollen wir aber unsere Erfahrungen, die mir bei der Ausführung zahlreicher Dampfdichtebestimmungen nach verschiedenen Methoden gemacht haben, mittheilen.

I. Die ersten Versuche über die Dampfdichte des tertiären Amylacetat wurden nach der Luftverdrängungsmethode von Hrn. V. Meyer unter üblichen Bedingungen ausgeführt. Wir erhielten folgendes Resultat:

	Dampfdichte
bei 182.5° (Anilin)	2.39
bei 158° (Chlortoluol)	2.54
bei 130° (Amylalkohol).	2.74.

Da die normale Dampfdichte des Amylacetats = 4.51 sein muss, so ersieht man, dass bei allen angeführten Temperaturen das tertiäre Amylacetat zersetzt wird und zwar fast vollständig, da die gefundenen Zahlen sich der Hälfte der theoretischen Dampfdichte nähern. Bedenkt man ferner, dass die Dampfdichte der Essigsäure bei den Versuchstemperaturen bedeutend grössere als die normalen Zahlen giebt, so wird man wohl auf eine vollständige Zersetzung des Amylacetats schliessen müssen.

Bei der Bestimmung der Dampfdichte derselben Verbindung, des Amylacetats, nach der Methode von Hofmann, im Chlortoluoldampf, waren wir höchst überrascht dieselbe normal zu finden:

Dampfdichte gefunden	Theorie
4.56	4.51 .

Aehnliche Erfahrungen — die Verschiedenheit der Dampfdichte bei denselben Temperaturen — haben wir auch am tertiären Chloramyl gemacht. Die Luftverdrängungsmethode gab uns folgende Dampfdichte des Chloramyls:

Im Anilindampf	}	1.93
		2.08
		2.03

Während die Methode von Hofmann uns Zahlen gab wie z. B. 3.51 oder 3.58, die der normalen Dampfdichte dieser Verbindung = 3.699 sehr nahe sind, und nur durch die verschiedene Dauer des Versuchs, wie wir unten sehen werden, verschieden von der theoretischen Dampfdichte ausfallen.

Diese Versuche lehren, dass die Temperatur allein das Amylacetat oder Chloramyl nicht zu zersetzen vermag während der kurzen Dauer der Dampfdichtebestimmung und dass es in der Luftverdrängungsmethode von V. Meyer Bedingungen giebt, welche die Zersetzung der genannten Verbindungen entweder stark beschleunigen oder sogar dieselbe hervorrufen. — Wie die folgenden Versuche zeigen ist Asbest, welchen man gewöhnlich bei dem Meyer'schen Verfahren verwendet, dieses Zersetzungsagens. Macht man die Dampfdichtebestimmungen nach der Luftverdrängungsmethode mit dem Unterschiede, dass man in das Reservoir des Apparats statt Asbest Quecksilber eingießt, um das Fallen des Eimerchens ohne Gefahr für das Zertrümmern des Apparats zu gestatten, so bekommt man normale Dampfdichten. Einen Versuch haben wir sogar ohne Quecksilber ausgeführt mit einem dünnen Glasröhrchen mit Substanz. Folgendes sind die erhaltenen Dampfdichten:

	Mit Asbest als Unterlage	Mit Quecksilber als Unterlage	Ohne Unterlage
Amylacetat bei 118°	2.54	4.57	—
Amylchlorid bei 182°	2.09	3.72	3.75
» » 158°	2.16	3.7	—
» » 130°	2.38	3.79	—

Diese Zahlen zeigen recht deutlich den Einfluss des Asbests auf die Zersetzung der untersuchten Verbindungen. Diese Versuche zeigen, dass auch in diesem Falle durch pulverförmige indifferente Körper chemische Prozesse beschleunigt, eventuell hervorgerufen werden und die Untersuchungen in dieser Richtung werden wir fortsetzen.

II. Die angeführten Versuche, hauptsächlich die Versuche mit Chloramyl, zeigen, dass die Zersetzung nicht vollständig ist, sondern je nach der Dauer des Versuchs verschiedene Dampfdichten liefert. Sie geben uns den wichtigen Schluss, dass die Zersetzung der genannten Verbindungen durch Wärme, dass ihre Dissociation bei einem gewissen Wärmegrade nicht momentan erfolgt, sondern eine gewisse Zeit erfordert und mitunter sehr lange Zeit.

Die Geschwindigkeit der Dissociation des tertiären Chloramyls gedachten wir zuerst nach der Quecksilberverdrängungsmethode von V. Meyer zu untersuchen. Nach Ausführung des Versuchs, wobei die Substanz in kleinen Eimerchen mit zugeschliflenen Stöpseln eingeführt wurde, ergab es sich, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich, dass wir auch bei dieser Methode sehr divergirende Resultate erhielten:

Dauer des Versuchs	Dampfdichte	
	I.	II.
Zwei Stunden	3.13	2.32 .

Nur selten gaben die unter möglichst gleichen Bedingungen angestellten Versuche dieselben Dampfdichten. Die Ursache dieser Ver-

schiedenheit blieb uns zunächst unklar, jedoch werfen folgende Versuche, die wir nach der Methode von Hofmann angestellt haben, auch auf diese Versuche Licht.

III. Den Hofmann'schen Apparat zur Dampfdichtebestimmung haben wir derartig modificirt, dass der Versuch unter dem Atmosphärendruck erfolgt. Die Substanz wurde auch hier in mit zugschliffenen Stöpseln verschliessbaren Eimerchen, die vorschriftsmässig bei dieser Methode angewandt wurden, in graduirten Cylinder eingeführt. Die ersten Versuche, im Anilindampf ausgeführt, gaben uns trostlos divergirende Resultate. Die Zersetzung bei dieser Temperatur ging ziemlich schnell vor sich. Wir geben die Dampfdichten, die wir bei vier verschiedenen Versuchen nach Verlauf einer Stunde bekommen haben:

	Dampfdichte
I. Versuch	2.46
II. »	3.11
III. »	2.86
IV. »	3.20 .

Also in derselben Zeit wurden beim Versuch IV 15.6 pCt. Chloramyl in Amylen und Chlorwasserstoff zersetzt, wohingegen beim Versuch I 50.4 pCt.

Obleich die Versuche unter sich divergiren, gab die Wiederholung derselben ganz identische Resultate. So haben wir den Versuch II derartig wiederholt, dass wir den Apparat erkalten gelassen haben, wobei eine vollständige Vereinigung des Amylens (Trimethyläthylens) und des Chlorwasserstoffs erfolgte, und am anderen Tage wieder im Anilindampf 1 Stunde erhitzten; wir bekamen dieselbe Dampfdichte nämlich 3.09 statt der früher erhaltenen 3.11. Dieser Versuch lehrt, dass die oben angeführten Verschiedenheiten nicht dem Zufall zuzuschreiben sind, sondern dass es auch bei der Methode von Hofmann, nach der üblichen Weise ausgeführt, Fehlerquellen giebt, die mitunter auf das Resultat Einfluss ausüben können. Eine solche Fehlerquelle ist auch nun gefunden worden.

Die drei ersten der oben angeführten Versuche waren in zwei Aparaten von fast gleichen Dimensionen ausgeführt mit dem einzigen Unterschiede, dass die Eimerchen mit eingeschliffenen Stöpseln verschieden waren. Da uns zur Zeit die zersetzende Wirkung des Asbest schon bekannt war, glaubten wir die Verschiedenheit der Versuche der Einwirkung der ungleichen und verschieden grossen Schriffe der Eimerchen zuschreiben zu müssen. Folgende Versuche zeigen, dass wir uns nicht getäuscht haben. Als wir im Versuch IV das Eimerchen durch ein dünnes Glassrohr (beim Wägen zugeschmolzen) vertauschten, so sahen wir sogleich die Dampfdichte auf 3.20, mithin die Zersetzung

auf 15.6 pCt. fallen. Andererseits liessen wir uns einen graduirten Cylinder anfertigen, der vor der Calibrirung im Innern, etwa einem Raum von 15 ccm entsprechend, geschliffen war. Der Versuch wurde im Anilindampf ausgeführt und gab für eine Stunde die niedrigste der beobachteten Dampfdichten 2,24 und mithin die höchste Zersetzung von 66 pCt. Aus diesen Versuchen folgt, dass auch die Beschaffenheit der Oberfläche, wie der obigen pulverartigen Körper, einen enorm grossen Einfluss auf die Geschwindigkeit der chemischen Prozesse ausüben kann. Dieser Punkt soll auch speciell verfolgt werden.

Die angeführten Data zeigen zur Genüge wie schwierig es ist, für so leicht zersetzbare Verbindungen, wie es die tertiären Amylverbindungen sind, die Bedingungen ihrer normalen Zersetzung durch Wärme einzustellen. Zur Vorsicht gezwungen, werden wir erst in einer späteren Abhandlung über die Geschwindigkeit der Dissociation der tertiären Amylverbindungen, so wie anderer Verbindungen berichten. Die Wichtigkeit der schon mitgetheilten Facta, so wie deren Einfluss auf Dampfdichtebestimmungen — eine alltägliche Operation — haben uns bewogen schon jetzt dieselben zu veröffentlichen.

St. Petersburg, $\frac{20. \text{Mai}}{1. \text{Juni}}$ 1874.

332. Heinrich Struve: Ueber Kephir.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 5. Juni.)

Das Kephir, das bis vor wenigen Jahren ein einfaches Genuss- und Heilmittel einiger ärmlich lebenden Gebirgsvölker am nördlichen Abhange des kaukasischen Hochgebirges war, hat im Verlauf zweier Jahre eine Bedeutung und Verbreitung in Russland angenommen, dass man dem Ausspruch eines Schriftstellers unbedingt beistimmen kann, dass es jetzt keine Stadt in Russland mehr gebe, in der nicht Kephir bereitet und getrunken würde.

Eine solche unglaublich rasche Verbreitung konnte das Kephir nur durch die Macht des gedruckten Buchstabens erhalten und in dieser Hinsicht können wir nach den ersten Arbeiten von Dmitrieff, Ed. Kern und W. Podwisozky auf eine grosse Reihe mehr oder weniger wissenschaftlicher Brochüren, Journal- und Zeitungsartikel hinweisen.

Der Genuss des Kephirs, als Heilmittel, ist bei uns gleichsam Modesache geworden, trotzdem die Darstellung desselben noch immer