

der Methode, die bei ihr zu beachtenden Cautelen, ihre Brauchbarkeit zur Auswerthung anderer Metalle, welche charakteristische Emissionspectren besitzen, finden sich dort bereits hervorgehoben und zum Theil genauer begründet.

Graz, im November 1885. Laborator. der medic. Chemie.

**559. Wladimir Alexeew: Ueber eine Fehlerquelle bei den Dampfdichtebestimmungen.**

(Eingegangen am 2. November; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Gelegentlich der Versuche über die Zersetzbarkeit des tertiären Amylacetats und Chlorids von HHrn. Victor Meyer und G. G. Pond<sup>1)</sup>, welche ganz andere Resultate erhielten als die HHrn. Menshutkin und Konowalow<sup>2)</sup>, will ich einige Versuche mittheilen, die meiner Ansicht nach diesen Widerspruch erklären möchten. Es ist schon lange bekannt, dass das Glas, welches in Petersburg zur Verfertigung chemischer Apparate dient, viel leichter von Säuren angegriffen wird, als das thüringische und böhmische. Diese rein chemische Wirkung des Glases scheinen die HHrn. Menshutkin und Konowalow völlig ausser Acht gelassen zu haben. Hierin scheint mir aber gerade die Ursache der Differenz zwischen den Versuchen von Hrn. V. Meyer und Hrn. Menshutkin zu liegen. In der That können die folgenden Versuche zur Stütze dieser Meinung dienen. Ich habe 0.314 g Propylbromid (welches bekanntlich viel beständiger als tertiäres Amylbromid oder Chlorid ist) in eine Glasröhre, deren Capacität cc. 105 ccm betrug, eingeschlossen und während 9 Stunden bei etwa 240—250° C. erhitzt. Beim Oeffnen derselben konnte man keinen Druck wahrnehmen, und die Wände der Röhre waren mit weissen Kryställchen bedeckt, die sich in Wasser lösten. Mit einer Lösung von salpetersaurem Silber erhielt ich einen beträchtlichen Niederschlag von Silberbromid, welches nach dem Trocknen gewogen, 0.1125 g betrug, entsprechend 23 pCt. zersetzten Propylbromids. Eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1623.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVIII, 1361.

Dampfdichtebestimmung im V. Meyer'schen Apparat, im Nitrobenzoldampf (ohne Asbest benutzt zu haben), gab mir folgende Zahlen:

	I.	II.
Substanz . . . . .	0.149	0.057
Temperatur . . . . .	16°	17°
Barometerstand . . . . .	758 mm	756 mm
Volum . . . . .	29.8	11.6
Dichte . . . . .	4.3	4.2

Die Theorie fordert 4.26.

Der letztere Versuch zeigt also, dass bei dieser Temperatur keine merkbare Dissociation von Propylbromid wahrzunehmen ist. Verstärkt man aber die Erhitzung bis auf 250° (im Amylbenzoadampf), so lässt sich die Zersetzung nachweisen, wie die folgenden Versuche lehren.

	I.	II.
Substanz . . . . .	0.0705	0.058
Temperatur . . . . .	19°	19.5°
Barometerstand . . . . .	749 mm	749 mm
Volum . . . . .	14.5	12.8
Dichte . . . . .	4.1	4.2
Volum nach 15 Minuten	22.3	18.6
Dichte . . . . .	3.1	2.7

Wurde Silbernitratlösung in den abgekühlten Apparat eingegossen, so erhielt man sogleich einen reichlichen Niederschlag von Silberbromid. Ich habe bei dem letzten Versuch 0.036 g Silberbromid erhalten, entsprechend 40 pCt. Zersetzung; aus der Dampfdichtebestimmung berechnet sich dieselbe zu 42 pCt. Die wahrgenommene bedeutende Zersetzung von Propylbromid lässt sich im letzten Fall aber, meiner Ansicht nach, einzig dadurch leicht erklären, dass sich bildende Spuren Bromwasserstoffs fortwährend aus der Wirkungssphäre durch Wasserdampf ersetzt werden. Um mich noch mehr von der Richtigkeit dieser Interpretation zu überzeugen, habe ich noch einige Versuche mit derselben Substanz angestellt. Es wurde nämlich eine Dampfdichtebestimmung nach der Methode von Dumas ausgeführt, wobei im Vergleich mit dem V. Meyer'schen Verfahren das Verhältniss der Glasoberfläche zum Volumen kleiner ist. Dieser Versuch giebt, bei 250° ausgeführt, eine normale Dampfdichte: Dampf-Gewicht (ohne Correction) 0.299 g; Volum des Ballons 184 ccm; Barometerstand 756 mm. Aus diesen Zahlen berechnet sich die Dampfdichte zu 4.2, so dass bei dieser Temperatur keine merkbare Dissociation von Propylbromid wahrzunehmen ist. Indem ich die chemische Wirkung des Glases auf das Propylbromid durch diese Versuche constatire, will ich noch bemerken, dass eine solche Wirkung desto grösser sein muss, je grösser

die Glasoberfläche im Verhältniss zur Menge des Alkylhaloids ist. Dieses steht im Einklang mit einigen Versuchen von HHrn. Menschutkin und Konowalow<sup>1)</sup>. Hiernach nimmt der Zersetzungsgrad in der That zu, wenn der Druck im Apparat vermindert, resp. das Volum vermehrt wird. Zum Schlusse muss ich noch hinzufügen, dass die HHrn. Menschutkin und Konowalow keine Controlversuche über die chemische Wirkung des Glases in ihren Versuchen gemacht haben.

St. Petersburg, <sup>15.</sup>/<sub>27.</sub> October 1885. Chemisches Laboratorium  
des Kaiserlich Russischen Berg-Instituts.

#### 560. Br. Pawlewski: Ueber Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte veröffentlichte Abhandlung des Hrn. S. Canizzaro »Ueber die Constitution des Santonins« veranlasst mich zu folgenden Bemerkungen.

Vor sechs Jahren bereits beobachtete mein geehrter College und Freund H. W. Leppert, dass bei Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Santonin die Reaction sehr energisch verläuft und dass man, je nach den Umständen, unter welchen die Reaction durchgeführt wird, zwei verschiedene Santonin-Chlorderivate erhält. Die von uns beiden ursprünglich ermittelten analytischen Daten entsprachen vollständig der Zusammensetzung des einen Derivates; wir haben dagegen die Zusammensetzung und die Reinheit des anderen in Zweifel gestellt.

In Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage, habe ich vor einem Jahre diese Arbeit wieder aufgenommen, und trotzdem ich dieselbe für nicht beendet erachte, fühle ich mich genöthigt die erhaltenen Resultate hier zu veröffentlichen.

1. Beim Erwärmen von 1 Molekül Santonin mit 1 Molekül Phosphorpentachlorid im Kochkolben mit Rückflusskühler über freiem Feuer geht die Reaction sehr stürmisch vor sich, und es resultirt eine gelblich grüne Flüssigkeit, welche zu einer schmutzigen, harzigen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVIII, 1369.