

Präparat dargestellt wurde. Je 200 g rohes Naphtalintetrachlorid, wie es zur Darstellung der Phtalsäure benutzt wird, wurden in einer geräumigen, tubulirten Retorte, die mit einer gut gekühlten Vorlage in Verbindung stand, mit 400 ccm rauchender Salpetersäure übergossen. Zuerst tritt eine sehr heftige Reaction ein; sobald diese vorüber ist, erwärmt man und destillirt so lange, bis der Rückstand in der Retorte anfängt stark zu schäumen. Das Destillat wird mit etwa seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt und mit Wasserdampf destillirt; das Dinitrodichlormethan geht sehr leicht über und wird mit Chlorcalcium entwässert. Eine Chlorbestimmung bewies die Reinheit der Substanz (gefunden 40.96 pCt., berechnet 40.57 pCt.). Die Ausbeute ist sehr gering; man erhält wenig mehr als 4 pCt. vom Gewichte des Naphtalintetrachlorids. Vom Chlorpikrin, dem es im Geruch und Aussehen sehr ähnelt, unterscheidet sich das Dinitrodichlormethan dadurch, dass es beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung sofort das schon von Losanitsch<sup>1)</sup> beschriebene gelbe Kaliumsalz  $C(NO_2)_2KCl$  abscheidet; Chlorpikrin liefert ein solches Salz nicht.

Berlin, Zweites chemisches Universitätslaboratorium.

---

**649. N. Menschutkin und D. Konowalow: Ueber die  
Dampfdichte einiger Ester.**

(Eingegangen am 19. December.)

In Heft 15 dieser Berichte S. 2828 bespricht Hr. W. Alexeew unsere Versuche betreffend die Dampfdichte der tertiären Amylester. Die von uns gefundenen anormalen Dampfdichten des tertiären Amylacetats und des Chloramyls will Hr. W. Alexeew durch die chemische Wirkung des Glases auf die angeführten Substanzen erklären, indessen hat er, sonderbar genug, die Versuche, die dies beweisen sollen, nicht mit den tertiären Amylverbindungen, sondern mit Propylbromid ausgeführt, mit welchem der Eine von uns nur einige vorläufige Versuche veröffentlicht hat. Die von Hrn. W. Alexeew beschriebenen Versuche widersprechen aber den Schlüssen, die er aus denselben gezogen hat.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 849.

In Uebereinstimmung mit den Versuchen von dem Einen von uns findet Hr. W. Alexeew, dass sich das Propylbromid bei 250° rasch zersetzt und berechnet die Zersetzung aus der Dampfdichte nach 15 Minuten zu 42 pCt. Um nun diese Zersetzung durch die chemische Wirkung des Glases erklären zu können, macht Hr. W. Alexeew einen anderen Versuch, in welchem er Propylbromiddampf während 9 Stunden bei 250° in einer zugeschmolzenen Röhre erwärmt, wobei nicht angegeben wird, ob die Röhre vor dem Versuch luftleer, mit trockener oder feuchter Luft gefüllt war. Da in diesem Fall, also bei 36 Mal längerer Zeit der Erwärmung, als bei der Dampfdichtebestimmung, nur 23 pCt. Propylbromid zersetzt waren, so ist ja gar nicht einzusehen, in welcher Weise die chemische Wirkung des von Hrn. W. Alexeew angewandten Glases auf Propylbromiddampf die gefundene anormale Dampfdichte des Propylbromids erklären kann.

Hr. W. Alexeew glaubt auch aus dem folgenden Versuch eine Stütze für seine Behauptung zu gewinnen. Nachdem die Dampfdichtebestimmung im V. Meyer'schen Apparat stattgefunden hatte, wurde in den abgekühlten Apparat Silbernitratlösung eingegossen, das Gewicht des gebildeten Silberbromids bestimmt und daraus die Zersetzung des Propylbromids berechnet. Betrachten wir die Zersetzung des Propylbromiddampfes ohne Annahme einer Zersetzung durch das Glas oder mit einer solchen, so ergibt sich im ersten Falle, dass bei der Zersetzung des Propylbromids in Propylen und Bromwasserstoff das aus dem Gewicht des Silberbromids berechnete Volum des Bromwasserstoffs (wir berühren nicht die Frage, ob eine solche Bestimmung zu empfehlen ist) der Volumvergrößerung bei der Dampfdichtebestimmung gleich sein muss. Im zweiten Falle, wenn das Propylbromid durch das Glas in Propylen, Wasser und Metallbromid zersetzt wird, sollte die Volumvergrößerung nur halb so gross sein, als im vorigen Fall, da 2HBr (4 Vol.) durch H<sub>2</sub>O (2 Vol.) ersetzt werden und folglich muss die Quantität des zersetzten Propylbromids, aus dem Gewicht des Silberbromids berechnet, zwei Mal grösser sein, als diejenige, welche die gefundene Dampfdichte giebt. Die Bestimmung nach der ersten Methode giebt aber 40 pCt., nach der zweiten 42 pCt. des zersetzten Propylbromids. Dabei ist noch zu bemerken, dass auch die letztere Zahl falsch ist. Es berechnen sich aus der von Herrn W. Alexeew gefundenen Dampfdichte des Propylbromids (2.7) nicht 42 pCt., sondern 57.8 pCt. und bei der Annahme einer Zersetzung in Propylen, Wasser und Metallbromid 115.6 pCt.

Wir wollen nicht in Abrede stellen, dass der Bromwasserstoff einige Glassorten bei 250° angreifen kann; auch ist es möglich, dass in diesem Fall die sich bildenden Metallbromide auf den Gang der Zersetzung einen Einfluss ausüben; dieses kann aber nicht durch Versuche solcher Art wie die von Hrn. W. Alexeew aufgeklärt werden.

In unserer ersten Publication (diese Berichte XVII, 1361) wurde schon darauf hingewiesen, dass wir einige Versuche der Dampfdichtebestimmungen des tertiären Amylchlorids nach Hofmann ohne Entleerung des Apparats wiederholt haben und absolut identische Resultate erhielten. Als Beweis dafür möchten wir noch folgende zwei Reihen von Beobachtungen, welche den Gang der Zersetzung des tertiären Chloramyls bei 182° darstellen, anführen.

Zeit in Minuten	Dampfdichte	
	I.	II.
0	3.55	3.58
15	3.37	3.36
30	3.26	3.23
45	3.19	3.16
60	3.11	3.09
90	2.99	—
120	2.90	2.88
180	2.73	2.72
240	2.60	2.62
420	2.44	—
480	—	2.35
600	2.23	—

Wäre das Glas nach der ersten Reihe der Beobachtungen verändert, so könnte es nicht bei der Wiederholung des Versuches dieselbe Wirkung ausüben, wir würden keine identischen Dampfdichten erhalten haben. Wäre am Ende der ersten Reihe der Beobachtungen im Rohr eine Mischung von Amylen und Wasserdämpfen, so müssten wir bei der Wiederholung des Versuchs zuerst diejenige Dampfdichte beobachten, welche am Ende der ersten Reihe der Beobachtungen erhalten wurde, und die Vereinigung der Zersetzungsproducte bei der Abkühlung des Apparats könnte nicht eine vollständige sein.

Wie man sieht, sind die Vorwürfe, die Hr. W. Alexeew unseren Versuchen macht, auf einer falschen Interpretation seiner eigenen Versuche begründet und durch unsere Beobachtungen vollständig wiederlegt worden.

St. Petersburg, <sup>3.</sup> 15. December 1885. Univers.-Laboratorium.