

2. M. Kutscheroff: Ueber die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze.

(Eingegangen am 25. Decbr.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir in Bd. XIV, 1540 dieser Berichte beschriebene Methode der Hydratation von Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe, welche durch dreifache Bindung charakterisirt sind, beruhte auf der Einwirkung von Bromquecksilber. Weitere Versuche haben, wie es auch nicht anders zu erwarten stand, gezeigt, dass nicht nur das Bromquecksilber allein, sondern auch alle Salze des Quecksilberoxyds in grösserem oder geringerem Maasse die Fähigkeit besitzen, vermöge welcher jene Kohlenwasserstoffe unter ihrem Einflusse die Elemente des Wassers fixiren; endlich ist durch dieselben Versuche auch der eigentliche chemische Vorgang oder Mechanismus jener Reaktion genügend klar gelegt.

Zunächst habe ich die Einwirkung des Allylens auf die Haloïd-, schwefelsauren- und essigsäuren Salze des Quecksilbers eingehender untersucht.

Leitet man Allylen bei gewöhnlicher Temperatur in eine Sublimatlösung, so wird letztere sofort getrübt und nach einiger Zeit bildet sich ein reichlicher, weisser, fein krystallinischer, in der Ruhe sich sehr dicht absetzender Niederschlag. Dabei wird Salzsäure frei, was leicht durch Lackmuspapier bei der ersten Gasblase nachgewiesen werden kann, nachdem die an und für sich saure Lösung vorher mit Quecksilberoxyd neutralisirt worden war, eine Thatsache, welche durch weiter unten folgende Analysen sowohl des Niederschlages als auch des Filtrates davon auf zweifellose Weise bewiesen wird. Eine vollständige Analyse des mit Alkohol zur Entfernung überschüssigen Sublimats gewaschenen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages ergab Zahlen, welche zur Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4$ führten.

I. 0.3076 g Substanz gaben 0.2742 g HgS und 0.1726 g AgCl.

II. 0.3074 g Substanz gaben 0.2759 g HgS und 0.1722 g AgCl.

III. 0.5934 g Substanz gaben mit CaO und PbCrO_4 verbrannt 0.4586 gr metall. Quecksilber.

IV. 0.7217 g Substanz mit PbCrO_4 verbrannt lieferten 0.1310 g CO_2 und 0.0400 g H_2O .

V. 0.7459 g Substanz gaben ebenso: 0.1331 g CO_2 und 0.0450 g H_2O .

	I.	II.	Gefunden III.	IV.	V.	Berechnet
Hg	76.85	77.36	77.28	—	—	77.87 pCt.
Cl ¹⁾	13.88	13.86	—	—	—	13.82 »
C	—	—	—	4.94	4.87	4.67 »
H	—	—	—	0.61	0.66	0.52 »

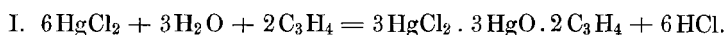
Die Richtigkeit obiger Formel wird noch durch folgende Controlanalyse bestätigt, welche behufs Bestimmung der während der Reaction frei werdenden Salzsäure angestellt wurde. Eine Lösung von 1.9178 g Sublimat gab beim Schütteln mit Allylen einen Niederschlag, welcher nach Auswaschen mit Alkohol und Trocknen 1.5400 g wog; sein Quecksilbergehalt, nach der Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot 3\text{HgO} \cdot 2\text{C}_3\text{H}_4$ berechnet, zeigt, dass ein Theil des angewandten Sublimats und zwar 0.2929 g nicht an der Reaction Theil genommen, dass mithin nur 1.6249 g desselben zur Bildung des Niederschlages verwandt worden sind; mit diesem Resultat stehen auch die durch direkte Bestimmung des Quecksilbergehalts im Filtrate erhaltenen Zahlen in Uebereinstimmung, und zwar: erhalten wurden 0.2529 g Schwefelquecksilber, welche 0.2954 g Sublimat oder 15.40 pCt. der im Ganzen angewandten Menge desselben entsprechen, während sich theoretisch 15.27 pCt. berechnen. Ist ferner die Formel richtig, so muss sich der Chlorgehalt der in Reaction getretenen Sublimatmenge (welche im Filtrat gemäss einer Bestimmung des Quecksilbers 0.4251 g beträgt) zu gleichen Theilen auf den Niederschlag und das Filtrat vertheilen d. h. zu je 50 pCt.; diese Voraussetzung wurde auch durch die direkte Chlorbestimmung im Filtrate bestätigt, denn es fanden sich darin 0.2885 Cl entsprechend 1.1662 g AgCl. Zieht man davon 0.0774 g Cl ab als die der Menge Sublimat zugehörenden, welches nicht an der Reaction Theil genommen hat, so erhält man 0.2111 g oder 49.66 pCt. Cl, welche jener Quantität Sublimat entsprechen, auf dessen Rechnung der Niederschlag entstanden ist. Die Differenz von der theoretischen Procentzahl lässt sich genügend durch die der Methode eigenthümlichen Fehlerquellen erklären.

¹⁾ Das Chlor wurde folgendermassen bestimmt: Das Quecksilber wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, das Filtrat so lange abgedampft, bis es geruchlos geworden und darauf mit einer ammoniakalischen Silberlösung im Ueberschusse behandelt. Das von dem hierbei gebildeten grösstentheils aus Schwefelsilber bestehenden schwarzen Niederschlage getrennte Filtrat gab auf Zusatz von Salpetersäure Chlorsilber, welches in den Fällen, wo es schmutzig gelblichgrau niederfiel, durch nochmalige Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung und dann Salpetersäure gereinigt wurde.

Der Ueberschuss des Chlors im Filtrate über die Menge, mit welcher es schon an und für sich mit Quecksilber verbunden ist, muss offenbar der Salzsäure und zwar der freien zugeschrieben werden, da ausser ihr kein anderer Körper vorhanden ist, welcher sie zu binden im Stande wäre.

Der Niederschlag ist vollständig unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, dagegen leicht löslich in Salzsäure, Essigsäure u. a., indem sich durch Zersetzung desselben einestheils das entsprechende Quecksilbersalz, andertheils Aceton bilden.

Der ganze Process der Hydratation des Allylens unter dem Einflusse des Sublimats lässt sich demnach in zwei Phasen und zwar in folgenden zwei Gleichungen ausdrücken:



Diese zwei Reaktionen können je nach Umständen, zu deren Besprechung ich jetzt übergehe, entweder getrennt von einander oder gleichzeitig vor sich gehen. Ich bemerke nur im Voraus, dass die Absorption des Allylens durch die Flüssigkeit lange nicht vollständig ist, sondern dass ein grosser Theil desselben unverändert entweicht, in Folge dessen ich es auch stets vorgezogen habe die Reaktion in einem geschlossenen Kolben auszuführen, dessen Gasableitungsrohr durch eine Kautschukverbindung mit dem Hahn eines Gasometers verbunden war, in welchem das Gas entweder über Quecksilber oder wenn grosse Mengen nöthig waren über einer gesättigten Kochsalzlösung aufgefangen wurde. Wenn man das Schütteln der Sublimatlösung mit Allylen bei gewöhnlicher und möglichst gleichbleibender Temperatur vornimmt, so geht die Reaktion unter alleiniger Bildung des Niederschlages gemäss der ersten Gleichung vor sich, während unter solchen Bedingungen die folgende durch Gleichung II dargestellte Reaktion noch nicht statt hat, da sich in der Lösung trotz anhaltenden Digerirens nur die geringsten Spuren von Aceton vorfinden. Die Absorption des Gases ist anfangs stark, vermindert sich aber bald und wird noch vor der vollständigen Umsetzung des Sublimats kaum wahrnehmbar, und die Grenze der Bildung des Niederschlages, bedingt durch die Menge frei gewordener Salzsäure, bildet auch zugleich — wenigstens vom praktischen Standpunkte aus betrachtet — die Grenze der Reaktion.

Um die Bildung von Aceton zu bewirken muss entweder die Concentration der freien Salzsäure oder die Temperatur der Lösung erhöht werden. Erwärmt man die Lösung mitsammt dem Niederschlage, so verschwindet der grössere Theil des letzteren, indem er rückwärts wieder die Elemente von Säure fixirend, welche bei seiner Bildung frei geworden sind, in Aceton und Sublimat zerfällt. Durch Abkühlung der Lösung bildet Allylen neuerdings Niederschlag, welcher seinerseits

beim Erwärmen wiederum neue Mengen Aceton liefert u. s. f. Bei einer solchen periodischen Veränderung der Temperatur der Lösung geht der Hydratationsprocess endlos weiter, d. h. eine und dieselbe Menge Sublimat ist im Stande, unbegrenzte Quantitäten von Allylen in Aceton überzuführen.

In dieser Weise ausgeführt bleibt aber der Versuch zeitraubend und unvorthelhaft, so dass er praktisch wenig zu empfehlen ist; er hat aber Bedeutung in demonstrativer Beziehung, da er eine in Phasen vor sich gehende Reaktion zeigt und die Bedingungen erkennen lässt, unter welchen jene Phasen der Reaktion statt haben. Diese Bedingung besteht wie aus dem Vorhergehenden erhellt, aus der Differenz zwischen den Temperaturen: einerseits der Bildung des intermediären Körpers und der Rückersetzung desselben unter dem Einflusse der in der ersten Reaktionsphase gebildeten Säure. In der Wirklichkeit kann jene Temperaturdifferenz vergrössert oder verkleinert werden, wobei aber die Schnelligkeit der Reaktion variirt. Der Versuch hat gezeigt, dass jene Differenz eine grössere sein muss, wenn die Einwirkung bei niedriger Temperatur geschieht; bei höheren Temperaturen kann sie bedeutend verringert werden, so zwar, dass die Temperatur von 90—95° (nahezu der Siedepunkt der Flüssigkeit) die günstigste Versuchsbedingung wird. Im letzteren Falle genügen augenscheinlich die Temperaturvariationen innerhalb der Flüssigkeit in den verschiedenen Schichten derselben zum günstigen Verlauf der Hydratation: Das Thermometer mag dabei auch keine Variationen im Gange zeigen, aber die Summe aller inneren Temperaturdifferenzen, welche hierbei vorkommen, ist so gross, dass in Bezug auf die Schnelligkeit der Reaktion der Effect sogar ein grösserer ist, als er sein würde, wenn die äusseren Temperaturdifferenzen bedeutender wären, und je grösser jene Summe ist, desto grösser ist auch der Effect. In der That scheint eine künstliche Vergrösserung jener Summe, hervorgebracht, z. B. durch häufiges Schütteln des Kolbens ausserhalb der Wärmequelle oder durch zeitweisen Zusatz von kleinen Eisstückchen oder kaltem Wasser in denselben, ein günstiges Hülfsmittel zu sein. Die Reaktion geht ohne Unterbrechung und verhältnissmässig schnell, wobei die zweite Phase derselben offenbar die erste verdeckt; eine wahrnehmbare Bildung des Niederschlages findet nur im ersten Moment der Berührung der Gasblasen mit der Flüssigkeit statt, aber der so gebildete der Menge nach höchst geringe Niederschlag ballt sich sehr bald am Boden des Kolbens zu dichten Klumpen zusammen ohne dem Anschein nach im Verlaufe der weiteren Reaktion eine Veränderung zu erleiden.

Lässt der soeben beschriebene Hydratationsvorgang irgend eine andere Deutung zu, ist die für denselben nachgewiesene Bedingung allein genügend oder zugleich eine erforderliche, kann mit anderen Worten jene Erscheinung statt haben bei Temperaturen, welche für

Gas sowohl als Flüssigkeit gleich und beständig sind? — diese Fragen gehören, da sie streng genommen die Möglichkeit des Ganges der Reaktion in einer von der Bildung des besagten intermediären Produkts unabhängigen Richtung betreffen, nicht in den Kreis meiner Untersuchungen.

Ich will noch bemerken, dass jener Hydrationsfall zu den in der Chemie sehr seltenen Reaktionstypen gehört, denn auch die mit ihm noch am meisten ähnlichen Reaktionen, wie die Bildung von Aldehyden und Ketonen aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe mit Hülfe von Schwefelsäure oder die Aetherification des Alkohols vermittelt derselben Säure, stellen doch keine vollkommenen Analogien dar. Am ehesten lässt sich jene Reaktion solchen Fällen von Fermentation anreihen, in denen nicht organisierte Körper wie Diastase, Emulsin, Synaptase, das Ferment bilden; auch hier haben wir eine Art Gährung, in welcher statt eines organischen, ein mineralischer Körper die Rolle des Ferments spielt. Von diesem Standpunkte aus betrachtet gewinnt diese Reaktion eine neue nicht unwichtige Bedeutung, insofern sie, allseitig studirt, Licht über jenes interessante bis jetzt nur wenig untersuchte Gebiet chemischer Erscheinungen, welche wir Fermentation nennen, verbreiten könnte.

In einer Lösung von Bromquecksilber giebt Allylen bei gewöhnlicher Temperatur ebenfalls einen wenn auch unbedeutenden Niederschlag; erwärmt man auf dem Wasserbade, so vollzieht sich auch in diesem Falle die Hydratation, aber weit weniger energisch, als mit Sublimat.

Auf Jodquecksilber scheint Allylen gar nicht einzuwirken. Das rothe Pulver dieses Salzes wurde mit wenig Wasser einen Tag lang mit Allylen zusammen geschüttelt, ohne dass darauf irgend eine Veränderung damit stattfand; selbst nach dem Schütteln unter Erwärmung konnte in keinem Falle eine merkbare Menge von Aceton nachgewiesen werden. Ein ähnliches negatives Resultat wurde beim Durchleiten von Allylen durch eine saure Lösung von HgJ_2 in KJ erhalten. Es ist interessant, dass eine solche stufenweise Verschiedenheit im Verhalten der Haloidsalze zum Allylen in Uebereinstimmung mit ihrer allgemeinen Beständigkeit steht; das wenigst beständige Salz, nämlich das Sublimat, wirkt am leichtesten auf Allylen ein, während das beständige von ihnen, das Jodquecksilber, dabei ganz intakt bleibt.

Zu den Versuchen mit schwefelsaurem Quecksilber bediente ich mich einfach einer Lösung von Oxyd in verdünnter Schwefelsäure. Trotz grossem Ueberschusse an letzterer bildete sich ein copiöser Niederschlag von weisser Farbe, ziemlich voluminös und schwer; er löst sich schwierig in Schwefelsäure, in Folge dessen auch die Hydratation mit Quecksilbersulfat sehr langsam vor sich geht; in Salz-

säure aber löst er sich ganz leicht auf. Die aus der vollständigen Analyse erhaltenen procentischen Zahlenresultate führen zu der Formel $\text{HgSO}_4 \cdot 5 \text{HgO} \cdot 3 \text{C}_3\text{H}_4 + 7 \text{Hg}_2\text{O}$.

I. 0.2613 g Substanz, sorgsam mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0.2227 g HgS und 0.0373 g BaSO_4 .

II. 0.4126 g Substanz gaben 0.3524 g HgS und 0.0591 g BaSO_4 .

III. 0.7235 g Substanz gaben mit PbCrO_4 verbrannt 0.1723 g CO_2 und 0.1053 g H_2O .

IV. 0.6411 g Substanz gaben 0.1544 g CO_2 und 0.0990 g H_2O .

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	
Hg	73.51	73.63	—	—	73.98 pCt.
SO_3	4.90	4.92	—	—	4.93 »
C	—	—	6.49	6.57	6.65 »
H	—	—	1.62	1.72	1.60 »

In einer Lösung von essigsauerm Quecksilber giebt Allylen einen weissen amorphen, voluminösen, leicht durch Essigsäure und Salzsäure zersetzbaren Niederschlag. Derselbe nimmt beim Trocknen eine schwach graue Farbe an und verliert bedeutend an Volumen, indem er zu einer hornartigen spröden Masse wird. Nach den analytischen Daten berechnet sich die Formel: $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Hg} \cdot 3 \text{HgO} \cdot 2 \text{C}_3\text{H}_4$.

I. 0.3529 g Substanz gaben 0.3135 g HgS .

II. 0.4910 g Substanz gaben 0.2021 g CO_2 und 0.0675 g H_2O .

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Hg	76.56	—	76.48 pCt.
C	—	11.23	11.47 »
H	—	1.52	1.34 »

Es scheint, dass die Zusammensetzung dieser Niederschläge unabhängig von den Bedingungen ist, unter denen sie erhalten werden ¹⁾. Die Haupteigenschaften, durch welche sie sich von den Verbindungen unterscheiden, welche bei der Einwirkung desselben Kohlenwasserstoffs auf Silber- und Kupferoxydulsalze gebildet werden, bestehen in der

¹⁾ Wie ist nun die Constitution dieser Körper? Vor Allem befindet sich das Faktum ihrer Bildung in direktem Zusammenhang mit der eigenthümlichen Fähigkeit aller Quecksilbersalze basische Verbindungen einzugehen; einen Beweis dafür liefern bereits die einzelnen Unterschiede im Verhalten des Allylens zu den Salzen verschiedener Säuren: denn am leichtesten bilden sich jene Verbindungen in einer Lösung von Sublimat, vom schwefelsauren und essigsaueren Quecksilber d. h. solcher Salze, welche zugleich im Vergleich zu anderen weniger beständig und dabei besonders fähig sind, sich in basische Salze um-

Fähigkeit mit Säuren Aceton zu geben, und nicht Allylen, und ferner in der nicht explosiven Natur. In einer an einem Ende zugeschmolzenen Röhre erhitzt, zersetzen sich jene Niederschläge ganz ruhig, wobei die chlorhaltige Verbindung einen Anflug von Calomel, die essigsäure aber einen solchen von Kohle und Quecksilber liefert. Jod und Brom wirken zerstörend auf sie ein, ohne Additionsprodukte zu bilden. Diese Eigenthümlichkeiten, namentlich die erste und dritte schliesst sie vollständig von den Acetylenverbindungen aus und be-rechtigen dieselben als gesättigte Verbindungen anzusprechen.

Stellen wir die Zusammensetzung in der allgemeinen Formel $n\text{HgX}_2 p\text{HgO}_q (\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ dar, in welcher für die salzsaure Verbindung $n = 3$, $p = 1$ und $q = 2$, für die schwefelsäure $n = 1$, $p = 2$, $q = 3$ und für die essigsäure $n = 1$, $p = 1$, $q = 2$ ist, so wird dadurch auf den ersten Blick der chemische Charakter jener Körper erkennbar, demzufolge sie gleichsam eine Verbindung basischer Salze mit Aceton, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch Quecksilber ersetzt sind, vorstellen. In der That muss der Zusammenhang der Gruppen $q(\text{C}_3\text{H}_4)$ mit $q(\text{HgO})$ im Molekül der betreffenden Körper ein sehr fester sein, wahrscheinlich ebenso fest, wie zwischen den analogen Gruppen im Acetonmolekül, denn sonst wäre bei der Reaktion mit Säuren viel eher die Bildung von Allylen und nicht von Aceton zu erwarten. Andererseits sind ähnliche Eigenthümlichkeiten auch von anderen Verbindungen bekannt. Reynolds¹⁾ erhielt durch Einwirkung von Aetzkali auf eine acetonhaltige Sublimatlösung einen gelatinösen Körper von der Zusammensetzung: $(\text{HgO})_3 (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2$, und beobachtete die Bildung eines weissen Niederschlages auf Zusatz eines Ueberschusses von Sublimat zur Flüssigkeit, bevor aus derselben der gelatinöse Körper durch Dialyse getrennt war. Die Zusammensetzung jenes Niederschlages giebt er nicht an, doch enthält derselbe nach meiner Untersuchung Chlor, und ist wahrscheinlich eine Verbindung des gelatinösen Körpers mit Sublimat, oder was dasselbe ist, eines basischen Salzes mit Aceton $n'\text{HgX}_2 3\text{HgO} 2(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$. Solche Verbindungen sind ohne Zweifel auch für andere Quecksilbersalze mög-

zuwandeln. Demgemäss betrachte ich auch die Reaktion des Allylens mit Quecksilbersalzen als eine Bildung basischer Salze verbunden mit direkter Addition der Elemente von Allylen. Die Constitution der hierbei erhaltenen Körper wird also abhängig von der allgemeinen Struktur der basischen Quecksilbersalze selbst. Doch dies ist nur eine Seite. Eine vollkommene Vorstellung der Constitution werden wir dann erhalten, wenn es uns gelingt die Orte nachzuweisen, welche die Elemente des Allylens beim Eintritte in das Molekül des basischen Salzes einnehmen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 483.

lich, und wir drücken daher ihre Zusammensetzung allgemein durch die Formel aus:



Bei der Wiederholung der Reynolds'schen Versuche fand ich ausserdem, dass die erste seiner Verbindungen sich auch einfach durch Auflösen rothen Quecksilberoxyds in Aceton erhalten lasse. Verdampft man die Lösung, so bleibt eine zähe harzartige Masse, welche durch wenig Wasser in der Kälte zu einer Gelatine erstarrt, mit den von Reynolds beschriebenen Eigenschaften. Was dessen zweiten Körper betrifft, so ergab die Analyse bezüglich der numerischen Werthe der Coëfficienten n' , p' , q' kein befriedigendes Resultat, was sich aus der Schwierigkeit erklärt, das Präparat vollkommen frei vom gelatinösen Körper zu gewinnen. Weder anhaltendes Waschen mit Wasser und Alkohol, noch vorsichtiges Decantiren mit schwacher Salzsäure geben ein reines Produkt; letztere Behandlung giebt demselben übrigens ein Aussehen, welches es weder im Moment der Fällung (wobei es sehr voluminös ist) noch im trockenen Zustande nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol gehabt hat (im Volumen bedeutend verringert, zusammengebacken und mit hornartigem Bruch), nämlich dicht, pulverförmig und durch Trocknen unveränderlich.

In dieser Form gleicht jener Körper hinsichtlich seines Verhaltens zu Säuren und Basen sehr der Verbindung, welche ich aus Sublimat und Allylen erhalten habe, da er gleichfalls durch Säuren in Aceton und das entsprechende Quecksilbersalz zersetzt wird; auch Basen wirken gleicherweise ein: schwierig und ohne tiefer greifende Zerstörung.

In der Absicht, die Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{HgO})$ im Molekül der Verbindung $3 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO } 2(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ abzuspalten, habe ich auf letztere unter den verschiedenartigsten Verhältnissen mit Aetzkali eingewirkt; es zeigte sich aber, dass dieselbe nach anhaltender Behandlung mit concentrirtem Kalihydrat nur gelb und successive chlorärmer wird, ohne aber weder dieses gänzlich (wenigstens gelang es mir nicht, ein chlorfreies Produkt zu gewinnen) noch die Eigenschaft, mit Säuren Aceton zu geben, zu verlieren. Höchst wahrscheinlich besteht hier die Einwirkung des Alkalis in der Erhöhung der Basicität jener Gruppe, welche mit der Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ verbunden das ganze Molekül bildet.

Fernerhin sind die von mir aus Allylen erhaltenen Körper mit denjenigen, deren Repräsentant sich als jene unlösliche Verbindung von Reynolds darstellt, nicht nur dem Typus, sondern auch möglicherweise der Zusammensetzung nach analog.

Wenn in der That in den Formeln $n \text{Hg X}_2 p \text{HgO } q(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ und $n' \text{Hg X}_2 p' \text{HgO } q'(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ der Coëfficient $n' = n$, $q' = q = 2$, und $p' = p + q$ ist, wie dies aller Wahrscheinlichkeit nach in den ent-

sprechenden chlorhaltigen Verbindungen der Fall ist, so beruht der ganze Unterschied zwischen den Formeln in der Differenz von zwei Molekülen Wasser, was bei dem grossen Atomgewicht jener Körper eine sehr kleine Grösse ausmacht, für deren Feststellung die Analyse allein schwerlich genügend sein mag; aber auch bei jeder anderen Abhängigkeit der Coëfficienten untereinander wäre die Analyse nicht beweisend, da die Hauptfrage darin besteht, ob die Elemente des Quecksilberoxyds in die Acetongruppe eingehen, oder ob alles in der Verbindung enthaltene Metalloxyd in die basische Gruppe gehört und ihr Platz in der Acetongruppe durch die Elemente des Wassers eingenommen wird, d. h. es kommt schliesslich dennoch auf die Differenzbestimmung eines oder zwei und selten mehr Moleküle Wasser heraus.

Die Aehnlichkeit jener Körper gestaltet sich demnach so gross, dass bereits die Unterscheidung derselben praktisch schwierig erscheint. Es muss also den Reaktionen eine Hauptaufmerksamkeit zugewandt werden, und zwar in Folge der bezüglich der Zusammensetzung vorhin präcisirten Frage, hauptsächlich solche Reaktionen studirt werden, welche, wie die Einwirkung z. B. der Haloïdradikale von Alkoholen oder Säuren, von Wichtigkeit sind, wobei sich die gesuchte Differenz direkt in den verschiedenartigen Reaktionsprodukten manifestiren liesse.

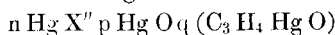
In letzterer Beziehung konnte ich leider nur einen vorläufigen Versuch in kleinem Maassstabe ausführen, welcher aus Mangel an Material kein endgültiges Resultat zu geben vermochte. Ich erhitzte nämlich den durch Allylen in Sublimatlösung entstandenen Niederschlag bei 100° im zugeschmolzenen Rohr mit Jodäthyl. Die Reaction geht leicht vor sich; das Pulver wird anfangs gelb, dann vollkommen roth in Folge der Ausscheidung von Quecksilberjodid. Beim Oeffnen des Rohres zeigt sich beträchtlicher Druck der Dämpfe von Chloräthyl und Aether, nach deren Entfernung ein Geruch nachbleibt, der verschieden von dem des Chloräthyls, Aethers oder Acetons ist. Ich konnte das Produkt nicht näher untersuchen. Offenbar stellt der Zersetzungsprocess hierbei eine sehr complicirte Reaction vor; wir haben hier einen einfachen Austausch der Haloïde und den Zerfall der basischen Gruppe nebst Aetherbildung, vielleicht auch eine vollkommene Abspaltung der Gruppe (C_3H_4HgO), in welcher das Quecksilber durch zwei Aethylradikale ersetzt ist.

Indem ich die Entscheidung der Frage bis zur Gewinnung einer grösseren Quantität von Material mir vorbehalte, glaube ich auf Grund der analytischen Daten, deren mögliche Fehler immerhin geringer sind, als die theoretischerseits zulässige Differenz im Zusammenhange der zu vergleichenden Körper, jene Verbindungen nur für miteinander analoge und nicht identische ansprechen zu müssen.

Was auch die weiteren Untersuchungen über die Zusammensetzung der Acetongruppe lehren werden, so hängt davon die Wahrscheinlichkeit der oben erwähnten Auffassung nicht ab, nach welcher das Allylen im Moment der Reaktion mit Quecksilbersalzen in die Kategorie der gesättigten Verbindungen übergeht, nämlich in jene Verbindungsreihen, zu denen zweifelsohne die Körper von Reynolds gehören. Jene Auffassung besteht in der Sättigung des Kohlenwasserstoffs durch die Elemente des Quecksilberoxyds. Wenn das unmittelbare Produkt einer solchen Sättigung sich mit Wasser oder mit der während der Reaktion freiwerdenden Säure leicht umsetzt, so können die von mir erhaltenen Körper mit den Verbindungen von Reynolds, wenigstens im Sinne der Identität der Acetongruppen identisch sein, analog aber, falls sie sich schwierig umsetzen.

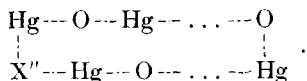
Doch bleibt in beiden Fällen die Vorstellung vom Mechanismus der Hydratation mit Hilfe von Quecksilbersalzen wesentlich dieselbe, es sei denn zugelassen, dass das erste Stadium durch noch eine Reaktion complicirt würde, nämlich durch Austausch des Quecksilbers in der Acetongruppe durch Wasserstoff aus dem Wasser oder der Säure.

Nachdem wir die oben angeführte Formel



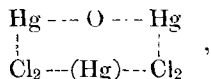
ausführlich entwickelt haben, erhalten wir die Struktur der ihr entsprechenden Verbindungen.

Betrachten wir zu dem Behufe die Struktur der Salze vom Typus $\text{HgX}'' \text{mHgO}$ in der Art, wie es für verschiedene Polyverbindungen überhaupt geschieht: Polyglycole, Polykieselsäure u. s. w.! — Auf die Möglichkeit einer solchen Betrachtung jener Salze von diesem Standpunkte ist schon früher von Mendelejeff (Chemie, II. Band, pag. 706, 1882) hingewiesen. Wir erhalten die Formel:



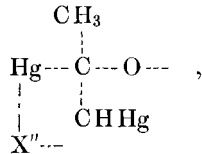
Die Salze vom allgemeinen Typus $n \text{HgX}'' \text{mHgO}$ stellt man sich dann ähnlich vor, wenn man sie als Molekularverbindungen der Salze des vorigen Typus $\cdots \text{HgX}'' \text{mHgO}$ mit $(n-1) \text{HgX}''$ ansieht.

Mit aufgelöster Kette stellt sich das Oxychlorid $\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} = \text{Cl} \cdots \text{Hg} \cdots \text{O} \cdots \text{Hg} \cdots \text{Cl}$ analog der Strukturformel des Diaethylenglycols dar: $(\text{HO})' \cdots (\text{C}_2 \text{H}_4)'' \cdots \text{O} \cdots (\text{C}_2 \text{H}_4)'' \cdots (\text{HO})'$ oder genauer: $(\text{HO}) \cdots \text{C} \text{H}_2 \cdots \text{C} \text{H}_2 \cdots \text{O} \cdots \text{C} \text{H}_2 \cdots \text{C} \text{H}_2 \cdots (\text{HO})$; das Oxychlorid $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$ wäre demnach:



wo das Molekül des neutralen Salzes mit dem in Klammern gestellten Quecksilberatom in der Verbindung so gebunden erscheint, wie man es z. B. zwischen HCl und HgCl_2 , NaCl und HgCl_2 in den krystallinischen Körpern $\text{Hg Cl}_2 \cdot \text{H Cl}$, $2 \text{Na Cl} \cdot 2 \text{Hg Cl}_2 \cdot 3 \text{H}_2 \text{O}$ u. s. w. annimmt.

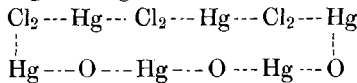
Nimmt man nun an, dass die Elemente des Allylens im Moment seiner Vereinigung mit basischen Salzen sich an jenes Quecksilberatom anlagern, welches mit dem sauren Radikal und dem nächststehenden Sauerstoffatom verbunden ist, indem sie auf diese Weise den Zusammenhang mit dem folgenden Quecksilberatom aufheben:



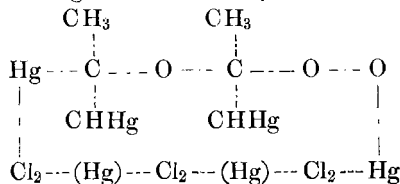
so erhalten wir eine mit den Thatsachen vollkommen übereinstimmende Gruppierung. Dieselbe zeigt, weshalb sich bei Einwirkung von Säuren Aceton und nicht Allylen bildet; sie zeigt, dass die Reaktion mit Basen nicht leicht vor sich gehen muss, da das Quecksilber in der Gruppe des neutralen Salzes unter dem Einfluss der direkten Bindung mit dem Kohlenstoff steht; sie beweist auch, warum sich keine Haloïdadditionsprodukte bilden; endlich berechtigt sie viele interessante Prognosen, bezüglich der Einwirkung verschiedener haloïdorganischen Verbindungen, oder weist wenigstens auf solche Versuche hin, von denen die Bildung interessanter Acetonabkömmlinge, wie Acetonsäuren, Diaceton und überhaupt Acetonketone, zu erwarten sind.

Indem ich hier nur die Gruppierung eines der Haupttheile des ganzen Moleküls erörtert habe, nämlich desjenigen Theiles, durch dessen Struktur der Charakter der Verbindung bedingt wird, glaube ich, dass die vorausgesetzte Art und Weise der Bindungen, wie sie mit den Thatsachen zumeist im Einklang ist, auch für jede mögliche Formel meiner Verbindungen gültig sein muss.

Als Beispiel führe ich die meiner Ansicht nach wahrscheinlichste Formel der Chlorverbindungen an; das derselben entsprechende basische Salz würde sein: $3 \text{HgCl}_2 \cdot 3 \text{HgO}$, d. h.:



und nach dem oben angedeuteten Prinzip wird die Verbindung selbst:



In dieser Formel gehören die eingeklammerten Quecksilberatome den auf molekulare Weise gebundenen Molekülen des neutralen Salzes an; die Formel drückt ferner auch die Eigenthümlichkeit der mercuracetontartigen Verbindung aus, nach welcher dieselbe durch Einwirkung von Aetzkali nur einen Theil ihres Chlorgehalts mehr oder weniger leicht, den anderen aber schwierig oder garnicht verliert. Auf ähnliche Weise kann man sich auch die übrigen mercuracetontartigen Verbindungen zusammengesetzt denken. Ersetzt man in diesen Formeln das Quecksilberatom der Acetongruppe durch zwei Atome Wasserstoff, so erhalten wir die Struktur der entsprechenden, aus dem Aceton entstehenden Verbindungen von Reynolds.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass ähnliche Körper, wie die von mir beschriebenen, auch durch Einwirkung von Allylen auf Salze anderer Metalle erhalten werden können, welche wie das Quecksilber basische Salze zu bilden fähig sind, z. B. des Kupfers (Oxydsalze) Th, Pb, Bi.

Ich habe auch die Einwirkung des dritten Gliedes der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Sublimat untersucht, worüber ich in meiner vorläufigen Mittheilung mitzuthellen vergessen hatte ¹⁾. — Ich habe jenen Kohlenwasserstoff aus dem Methylaethylketon erhalten, er war demnach ein Aethylacetylen $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \equiv \text{CH}$. Dieses wurde durch Phosphorpentachlorid in das Chlorür übergeführt und letzteres im zugeschmolzenen Rohre durch alkoholische Kalilauge zersetzt, was nach meiner Beobachtung eine Temperatur von circa 170° erfordert. Nach Oeffnen des Rohres destillirte ich das Aethylacetylen direkt in eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, zersetzte den entstandenen gelben Niederschlag mit schwacher Salzsäure und sammelte das durch Kali gereinigte Gas in einer durch Schnee abgekühlten Röhre. Durch vorsichtiges Erhitzen wurde es von hier aus in Sublimatlösung geleitet; sofort bildete sich ein reichlicher Niederschlag (die Reaktion ist sehr empfindlich), welcher in Allem dem aus Allylen erhaltenen gleicht. Die Analyse desselben ergab Zahlen, aus denen sich die Formel $3\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO} \cdot (\text{C}_4\text{H}_6\text{HgO})$ berechnet, d. h. auch diese vollständig analog der entsprechenden Allylenverbindung.

I. 0.3125 g Substanz gaben 0.2752 g HgS und 0.1704 g AgCl.

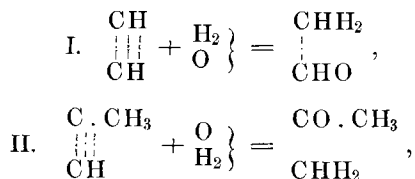
II. 0.6816 g » » 0.1550 g CO_2 » 0.0621 g H_2O .

	Gefunden	Berechnet
Hg	75.90	76.48 pCt.
Cl	13.49	13.58 »
C	6.20	6.12 »
H	1.01	0.77 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1540.

Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure; die Lösung giebt destillirt ein Destillat, aus welchem sich nach Sättigung mit Potasche eine leichte, bei ungefähr 80° siedende Flüssigkeitsschicht abscheidet, die mit saurem schwefligsaurem Natrium zu einer krystallinischen Masse erstarrt, d. h. also, die Eigenschaft des Methyläthylketons hat.

Was überhaupt die Struktur der Hydratationsprodukte betrifft, so bemerkt man schon an den zwei ersten Gliedern der Reihe die Gesetzmässigkeit, nach welcher sich die den Kohlenstoff sättigenden Atome des Wassers vertheilen. Vergleichen wir in der That die Gleichungen:



so finden wir, dass sich die Elemente des Wassers getrennt an jene beiden Kohlenstoffatome anlagern, welche durch dreifache Bindung mit einander zusammenhängen, und dass sich ferner der Wasserstoff in denjenigen Molekülen, welche je eines der besagten Kohlenstoffatome hydrogenisirt enthalten, an dasjenige Kohlenstoffatom anlagert, welches hydrogenisirt ist, der Sauerstoff aber an das nicht hydrogenisirte; eine umgekehrte Vertheilung würde die Bildung von Aldehyd bedingen, was thatsächlich nur für das Acetylen gilt, in Folge der Hydrogenisation seiner beiden Kohlenstoffatome.

Auf Grund dessen müssen das Aethylacetylen zum Beispiel, sowie überhaupt alle unsymmetrisch methylirten Acetylene, nach einer Seite der dreifachen Bindung ein Keton von der Struktur $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ und überhaupt verschiedene Methylketone geben. In der That giebt, wenigstens dem Siedepunkte nach, das Aethylacetylen dasselbe Keton, aus dem es erhalten wurde. Was aber die zu beiden Seiten der dreifachen Bindung symmetrisch methylirten Acetylene betrifft, so ist hierbei die Vertheilung der Atome des Wassermoleküls offenbar gleichgültig, wie beim Acetylen, und im Falle unvollständiger Symmetrie, wenn nämlich die Methylirung zur einen oder anderen Seite der dreifachen Bindung dem Grade oder der Ordnung nach ungleich ist, kann man zwei isomere Ketone erwarten. Uebrigens bedarf die Feststellung dieser Regel eines speciellen Versuches.

Zum Schlusse erwähne ich eines Versuches, die Verbindung $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ durch direkte Einwirkung von Allylen auf Quecksilberoxyd darzustellen.

In viel Wasser aufgeschlämmtes, rothes Quecksilberoxyd wurde mehrere Tage hindurch mit Allylen bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Die dabei stattfindende Absorption des Gases war von

einer Farbenänderung des Pulvers aus roth in schmutzig olivengrün begleitet. Filtrirt man nach beendeter Reaktion die Flüssigkeit und extrahirt den Rückstand mit starkem, heissen Alkohol, so setzen sich aus dem allmählich erkaltenden Auszug feine, glänzende, oft bis zur Grösse eines Zolles wachsende, gewöhnlich zu hübschen büschel- und sternförmigen Gruppen vereinigte Krystalle ab.

Diese Krystalle besitzen einen sehr charakteristischen, an Knoblauch oder Phosphorwasserstoff erinnernden Geruch, der den umgebenden Gegenständen leicht und so hartnäckig anhaftet, dass sogar der Platinspatel, mit welchem die Krystalle vom Filter abgenommen waren, selbst dann noch nicht darnach zu riechen aufhörte, als er wiederholt mit trockenem Fliesspapier abgerieben war. Die Krystalle sind in Wasser ganz unlöslich, fast unlöslich in kaltem Alkohol; Salz- und Essigsäure lösen unter Entwicklung von Allylen. Erhitzt man sie im einseitig offenen Röhrchen, so zersetzen sie sich ohne Explosion unter Schmelzung, indem Kohle, Quecksilber und andere benzolartig riechende, flüssige Produkte ¹⁾ ausgeschieden werden; angesteckt, brennen sie mit leuchtendrossiger Flamme. Die Zahlenresultate der Analyse entsprechen der Formel $(C_3H_3)_2Hg$.

- I. 0.4132 g Substanz gaben 0.3450 g HgS.
 II. 0.3821 g » » 0.3178 g HgS.
 III. 0.6652 g » » 0.6343 g CO₂ und 0.1422 g HgO.

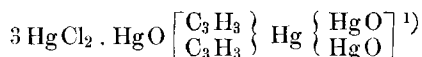
	Gefunden			Berechnet
	I. ²⁾	II. ²⁾	III.	
Hg	71.97	71.70	—	71.94 pCt.
C	—	—	26.01	25.90 »
H	—	—	2.38	2.16 »

Demnach entsteht der Körper $CH_3.C \equiv C.Hg.C \equiv C.CH_3$ derselben Reihe, zu der die bekannten Verbindungen des Allylens mit Silber und Kupferoxydul gehören. Er ist ebenfalls ein Substitutionsprodukt des Allylens und zwar sind darin zwei Wasserstoffatome, je eines in jedem Molekül durch Quecksilber vertreten, da letzteres vom Oxyd stammt.

¹⁾ Möglicherweise findet sich unter diesen Produkten wirklich Benzol, dessen Bildung in diesem Falle eine sehr interessante Synthese darstellen würde: $(C_3H_3)_2Hg = C_6H_6 + Hg$.

²⁾ Die Zersetzung der Substanz durch Schwefelammonium in den Analysen I. und II. wurde absichtlich modificirt: im ersten Falle wurde das HgS direkt aus der alkoholischen Lösung gefällt; im zweiten — die Substanz vorher in Salzsäure gelöst und nach Entfernung des Allylens und Neutralisation der Säure durch Ammoniak, das Quecksilber durch Ammoniumsulfid gefällt.

Zu den charakteristischen Eigenschaften des Körpers $(C_3H_3)_2Hg$ gehört seine Reaktionsfähigkeit mit Sublimat; vermischt man die alkoholischen Lösungen beider Körper mit einander, so scheidet sich ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag aus; die überstehende Flüssigkeit aber bleibt noch sehr lange milchig trübe und schwach opalisirend; erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte verliert sich diese Trübung, indem sich eine fein krystallinische Schicht an den Glaswänden absetzt. Der Niederschlag ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Säuren unter Bildung von Aceton. — Möglich, dass er sich nach einer der Einwirkung von Allylen auf Sublimat analogen Reaktion bildet und wäre demnach 1) entweder ein Produkt jener Reaktion, in welchem noch zwei Wasserstoffatome der Acetongruppe durch ein Quecksilberatom ersetzt sind, d. h.



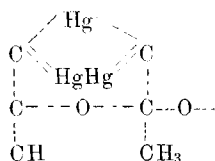
oder 2) ein Produkt unvollständiger Substitution von Quecksilber durch Wasserstoff in letzterer Verbindung unter dem Einflusse von Säure, welche sich während der muthmaasslichen Reaktion aus dem Sublimat ausscheiden muss, nämlich $3HgCl_2 HgO 2(C_3H_4HgO)$, oder endlich 3) ein Gemenge beider vorhergehenden Produkte.

Die Verbindung $(C_3H_3)_2Hg$ habe ich noch auf andere Weise erhalten; I. Durch Einwirkung von Allylen auf eine alkalische Lösung von HgJ_2 in KJ, und II. auf eine alkalische Sublimatlösung, welche nach der bei Gewinnung der gelatinösen Verbindung aus Quecksilberoxyd und Aceton befolgten Methode dargestellt wird. In beiden Fällen erhält man reichliche, glänzend blättrige Niederschläge, welche nach Umkrystallisiren aus Alkohol die Form langer Nadeln annehmen und überhaupt alle oben angegebenen Eigenschaften der Körper besitzen, welche durch Einwirkung von Allylen auf reines Quecksilberoxyd gebildet werden. Auch die Analyse bestätigte die vollkommene Identität.

I. Niederschlag aus der Lösung von HgJ_2 :

- a) 0.2812 g Substanz gaben 0.2342 g HgS ,
- b) 0.4016 g Substanz gaben 0.3755 g CO_2 und 0.0882 g H_2O .

1) Wo die eingeklammerte Gruppe sich in der oben angegebenen Weise so darstellen liesse:

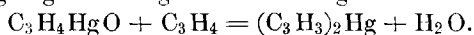


II. Niederschlag aus der Lösung von HgCl_2 :

- a) 0.2531 g Substanz gaben 0.2110 g HgS ,
 b) 0.3009 g Substanz gaben 0.2809 g CO_2 und 0.0621 g H_2O .

	Gefunden				Berechnet nach der Formel $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$
	I.		II.		
	a.	b.	a.	b.	
Hg	71.79	—	71.86	—	71.94 pCt.
C	—	25.51	—	25.46	25.90 »
H	—	2.44	—	2.30	2.16 »

Endlich wird derselbe Körper erhalten durch Einwirkung von Allylen auf eine reine wässrige Lösung der Reynolds'schen Verbindung, welche ich durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Aceton dargestellt habe; übrigens bildet dieser Fall nur eine Modification des bereits beschriebenen Versuches mit einer alkalischen Sublimatlösung. Somit führen alle Versuche zur Darstellung des direkten Additionsproduktes $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ nur zur Substitution von Wasserstoff im Allylen durch Quecksilber. Dieser Umstand giebt übrigens kein Recht, die Möglichkeit der Existenz der freien Gruppe $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$, noch ihrer Bildung unter den gegebenen Bedingungen in Abrede zu stellen; im Gegentheil ist es sehr wahrscheinlich, dass der erste Moment der Reaktion in der Vereinigung von C_3H_4 mit HgO besteht, ähnlich wie sich das Aceton in den Reynolds'schen und zum Theil auch in meinen Versuchen mit jenem Oxyd verbindet, und dass die Bildung des Körpers $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$ nur das Resultat der zweiten Reaktionsphase ist, bestehend in der weiteren Einwirkung des Allylens auf das Produkt $\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO}$ gemäss folgender Gleichung:



Fassen wir alle erwähnten Thatsachen zusammen, so können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Das Allylen reagirt mit allen Quecksilberoxydsalzen; dabei unterscheiden sich die entstehenden Produkte wesentlich von einander, je nachdem die Reaktion in saurer oder alkalischer Lösung vor sich geht. — In ersterem Falle entstehen sehr complicirt zusammengesetzte Körper, welche man als eigenthümliche Verbindungen von basischen Quecksilbersalzen mit der vom Aceton derivirenden Gruppe $(\text{C}_3\text{H}_4\text{HgO})$ ansehen kann, und die wirklich durch die Fähigkeit mit Säuren Aceton zu geben charakterisirt sind. — Im zweiten Falle bildet sich ein einfaches Substitutionsprodukt $(\text{C}_3\text{H}_3)_2\text{Hg}$, ausgezeichnet durch die Fähigkeit mit Säuren Allylen zu geben, ein vollkommenes Analogon der Verbindungen des Allylens mit Silber und Kupferoxydul.

2. Die Hydratation des Allylens mit Hilfe von Quecksilbersalzen als continuirlicher Process, stellt nur einen besonderen Fall vor von

der erwähnten allgemeinen Einwirkung dieses Kohlenwasserstoffes auf Quecksilberoxydsalze in saurer Lösung, denjenigen Fall nämlich, wobei die Erwärmung in Anwendung kommt. Hierbei bilden sich ebenfalls jene complicirten Mercuracetonverbindungen, zerfallen aber im Moment der Entstehung unter Abscheidung von Aceton, worin der ganze Mechanismus der Hydratation besteht.

Diese Schlüsse gelten höchst wahrscheinlich für alle Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe mit dreifacher Bindung.

3. Die Struktur der Ketone im Verhältniss zu derjenigen der Kohlenwasserstoffe, aus welchen jene unter dem Einfluss von Quecksilbersalzen entstehen, bestimmt sich nach der Regel: dass in den unsymmetrischen Kohlenwasserstoffen der Wasserstoff des zu fixirenden Wassermoleküls sich an dasjenige mit drei Affinitäten gebundene Kohlenstoffatom, welches hydrogenisirt ist, der Sauerstoff aber an das nichthydrogenisirte anlagert; in den symmetrischen Kohlenwasserstoffen aber vertheilen sich die Elemente des Wassers zu beiden Seiten der dreifachen Bindung aller Wahrscheinlichkeit nach ohne Unterschied der Kohlenstoffatome, weshalb man im Falle unvollkommener Symmetrie die Bildung zweier isomerer Ketone erwarten kann.

Das Verhalten der Quecksilberoxydsalze zu den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe sowie zu einigen ungesättigten Alkoholen der Formel $C_nH_{2n-1}(HO)$ werden den Gegenstand einer besonderen Mittheilung bilden.

St. Petersburg, im November 1883.

Chemisches Laboratorium des Forst-Instituts.

3. U. Kreuzler: Apparate zur Reduktion gemessener Gas- mengen auf Normalzustand.

(Eingegangen am 8. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Umrechnung von Maass auf Gewicht bei gasvolumetrischen Arbeiten ist zwar durch die verdienstlichen Tabellenwerke von Kohlmann und Frerichs u. A. wesentlich erleichtert worden, immerhin aber erheischen die vielerlei Ablesungen, die Reduktion des Barometers u. s. w. einen nicht ganz unerheblichen Zeitaufwand oder bedingen zum mindesten doch lästige Unterbrechungen. Ein sehr naheliegender Weg, alle Weitläufigkeiten zu umgehen und dadurch auch viel beschäftigten und einfachst ausgestatteten Laboratorien die gasvolumetrischen Methoden annehmbarer zu machen, scheint auffälligerweise bis in die jüngste Zeit nicht ernstlich betreten worden zu sein. Vor