

bei der Reduction Nortropan (Norhydrotropidin) lieferte; die Base wurde zur Charakterisirung in ihr Carbat, in das Chlorhydrat, (Schmp. 280°) und in das Nitrosamin übergeführt, welches aus heissem Wasser in federfahnenartig gruppirten Prismen vom Schmp. 135° krystallisirte. (Schmelzpunkt nach A. Ladenburg<sup>1)</sup> 116—117°, nach G. Ciamician und P. Silber<sup>2)</sup> 139°.) Auf gleiche Weise liefert *N*-Methylpiperidin den »Piperylenchlorstickstoff«, welchen O. Bally<sup>3)</sup>, sowie E. Lellmann und W. Geller<sup>4)</sup> bei der Einwirkung von Chlor bezw. Hypochlorit auf Piperidin erhalten haben; der von diesen Autoren gegebenen Beschreibung haben wir nichts beizufügen.

Bei der Fortsetzung dieser Arbeit beabsichtigen wir, das Nicotin in den Bereich der Versuche zu ziehen.

## 259. Einar Billmann: Ueber die Einwirkung von Allylalkohol und Aethylen auf Mercurisalze.

(Eingegangen am 26. Mai.)

Durch die Mittheilungen von K. A. Hofmann und Julius Sand<sup>5)</sup> im letzten Hefte dieser Berichte, werde ich veranlasst, die Resultate einiger Untersuchungen, mit denen ich in der letzten Zeit beschäftigt bin, schon jetzt zu veröffentlichen. Dieselben stimmen in verschiedenen Punkten mit den Beobachtungen der HHrn. Hofmann und Sand nicht überein.

Als ich vor ungefähr 2 Jahren mit einer Prüfung der Darstellungsweisen der Acrylsäure beschäftigt war und in der Bildung von Mercuroacrylat ein empfindliches Reagens auf Acrylsäure fand, bemerkte ich, dass bei Zusatz von Mercuronitrat zu einer Lösung, die Allylalkohol enthielt, metallisches Quecksilber ausgeschieden wurde. Das klare Filtrat davon gab nun bei Zusatz von Allylalkohol keine Quecksilberausscheidung mehr, mit Salzsäure dagegen einen weissen Niederschlag, welcher kein Calomel war, da er sich in Natronlauge und in Ammoniak löste und in diesen Lösungen mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag gab. Eine vorläufige Untersuchung der Sache ergab das Resultat, dass Allylalkohol mit Mercurisalzen Verbindungen von ähnlicher Beschaffenheit bildet, natürlich ohne dass dabei eine Ausscheidung von Quecksilber stattfindet. Erst in diesem Frühjahr hatte ich die Gelegenheit, diese Ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 1649.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 484.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, 1772.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 21, 1922.

<sup>5)</sup> Diese Berichte 33, 1340. 1353. 1358.

bindungen näher zu untersuchen; irgend welche vorläufige Mittheilungen über meine Resultate habe ich nicht gemacht.

Allyloxydmercurisulfat,  $(C_3H_5O.Hg)_2SO_4 + 4H_2O$ .

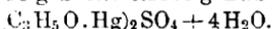
Diese Verbindung wird auf folgende Weise dargestellt: 75 g Quecksilberoxyd werden in 300 ccm Wasser und 180 ccm einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Schwefelsäure gelöst; weniger Säure lässt sich nicht wohl anwenden. Ist die Lösung trübe, wird sie filtrirt, und nachdem sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, werden unter Umrühren 30 ccm Allylalkohol zugefügt. Binnen 2—4 Stunden wird dann ein reichlicher Niederschlag von Allyloxydmercurisulfat ausgeschieden. Zuweilen lässt die Krystallisation ziemlich lange auf sich warten; sie kann aber dann durch Zusatz von Impfkristallen aus einer früheren Darstellung hervorgeufen werden. Hat man solche Krystalle nicht zur Verfügung, so kann man auch in einem Reagensglas eine kleine Probe der Mischung ganz schwach erwärmen, wodurch die Krystallisation beschleunigt wird. Nach der Abkühlung wird diese Probe dann der Hauptlösung zugesetzt, und ruft nun in dieser die Krystallisation hervor. Dagegen darf man nicht die Hauptlösung selbst erhitzen, weil dann eine weitere Reaction unter Bildung von Mercurosalz oder Abscheidung von metallischem Quecksilber eintritt.

Uebrigens ist die Reaction zwischen Allylalkohol und der Mercurisulfatlösung von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet, sodass die Temperatur der Mischung bald um 10—15° steigt.

Die ausgeschiedene Krystallmasse wird auf einem Planfilter filtrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und gut abgesaugt. Die Ausbeute beträgt ca. 60 g. Das Salz muss in Wasser, Natronlauge und Ammoniak klar löslich sein; häufig ist es indessen mit einer geringen Menge metallischen Quecksilbers gemischt oder es enthält ein wenig Mercurosalz, welches leicht zu erkennen ist, indem es bei Zusatz von Ammoniak schwarzes Quecksilber ausscheidet. Man kann das Salz dann reinigen durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von ein wenig Allylalkohol. Dadurch wird das Mercurosalz vollständig zerlegt, und die filtrirte Lösung enthält nun nur Allyloxydmercurisulfat, welches sich bei der Abkühlung als eine blendend weisse Krystallmasse ausscheidet. Die Umkrystallisation ist indessen mit erheblichem Verluste verbunden.

Die Analyse zeigte, dass das Salz folgende Zusammensetzung hat:

0.7029 g Sbst.: 0.2696 g  $CO_2$ , 0.1308 g  $H_2O$ . — 0.5467 g Sbst.: 0.2160 g  $CO_2$ , 0.1251 g  $H_2O$ . — 0.6923 g Sbst.: 0.4733 g  $HgS$ . — 0.6316 g Sbst.: 0.2144 g  $BaSO_4$ . — 0.6923 g Sbst.: 0.2363 g  $BaSO_4$ .



Ber. C 10.55, H 2.66, Hg 58.67,  $SO_4$  14.07.

Gef. » 10.46, 10.77. » 2.07, 2.54, » 58.93, » 13.97, 14.05.

Ausserdem wurde das Krystallwasser durch Trocknen über Chlorcalcium zu constantem Gewicht bestimmt; zuletzt wurde im Vacuum getrocknet. 0.5738 g verloren in 8 Tagen 0.0601 g = 10.46 pCt. Einem Verlust von  $4\text{H}_2\text{O}$  entsprechen 10.56 pCt. Bei nachfolgendem Stehen über Wasser bis zu constantem Gewicht wurden wieder 0.0602 g im Laufe von 14 Tagen aufgenommen. Man sieht also, dass das Krystallwasser wieder vollständig aufgenommen wird.

Allyloxydmercurisulfat ist in Wasser ziemlich leicht löslich, in warmem bedeutend leichter als in kaltem. Eine Lösung des reinen Salzes verträgt das Kochen längere Zeit ohne Zersetzung; auch beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure findet keine Zersetzung statt.

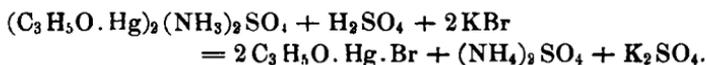
Hofmann und Sand theilen mit, dass durch Einwirkung von Allylalkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisulfat sich eine Verbindung  $\text{HSO}_4 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$  bildet. Leider wird keine  $\text{SO}_4$ -Bestimmung angegeben, welche ja das Entscheidende sein würde, wenn es zu bestimmen gilt, ob die von Hofmann und Sand dargestellte Verbindung wirklich verschieden ist von der Verbindung, die ich dargestellt habe, und deren Zusammensetzung durch die oben gegebenen analytischen Daten über jeden Zweifel erhaben ist. Ich komme weiter unten hierauf noch zurück. Hier möchte ich nur einen ferneren Beweis für die angeführte Zusammensetzung geben. Die wässrige Lösung von Allyloxydmercurisulfat reagirt sauer; wird sie aber mit Bromkalium in geringem Ueberschusse versetzt, so wird Allyloxydmercuribromid quantitativ gefällt und die Lösung reagirt jetzt neutral. Bei der Fällung von 0.8566 g Allyloxydmercurisulfat in wässriger Lösung mit titrirter Bromkaliumlösung, Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromids und Zurücktitriren im Filtrate mit Silbernitrat und mit Kaliumchromat als Indicator, fand ich, dass die bei der Fällung gebundene Brommenge 25.15 ccm einer Silbernitratlösung entsprach, welche in 100 ccm 1.692 g  $\text{AgNO}_3$  enthielt. Auf 1 Molekül  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg})_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  war dann 1.9954 Atom Brom gefällt, während die Theorie 2 erfordert.

Allyloxydmercuriamminisulfat,  $(\text{C}_3\text{H}_5\text{O} \cdot \text{Hg})_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ .

20 g rohes Allyloxydmercurisulfat wurden in 20 ccm 20-procentigem Ammoniakwasser gelöst; die Lösung wird, wenn nöthig, durch wiederholte Filtration von wenig ausgeschiedenem metallischem Quecksilber befreit. Darauf wird sie mit ca. 3 Volumen Alkohol gefällt; der Niederschlag wird filtrirt, mit Alkohol gewaschen und abgesaugt. Man erhält dann ca. 18 g der Verbindung als ein weisses, in Tafeln oder Säulen krystallisirendes Pulver; es ist in Wasser vollständig klar löslich; die Lösung wird beim Kochen nicht trübe, giebt aber Ammoniak ab.

Die Lösung des Salzes wird durch Bromkalium gefällt, indem Allyloxydmercuribromid ausgeschieden und Ammoniak frei wird.

Die Ammoniakmenge lässt sich bestimmen durch Zusatz eines Ueberschusses an titrirter Säure, Niederschlagen mit Bromkalium, Abfiltriren des ausgeschiedenen Bromids und Zurücktitriren mit Alkali im Filtrate. Die gebrauchte Säuremenge muss dann der Ammoniakmenge entsprechen, indem die Reaction wie folgt vor sich geht:



2.1620 g brauchten auf diese Weise 11.9 ccm 0.5056-normale Schwefelsäure = 4.75 pCt.  $\text{NH}_3$ .

Man kann die Ammoniakmenge auch bestimmen durch Zusatz von Bromkalium und Natronlauge und Abdestilliren des Ammoniaks. Ich fand dann, dass 1.4584 g 7.93 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure erforderten; dieses entspricht 4.69 pCt. Ammoniak.

Ausserdem fand ich, dass 0.8281 g Substanz nach Zersetzung durch Kochen mit Salzsäure 0.2686 g  $\text{BaSO}_4$  = 13.35 pCt.  $\text{SO}_4$  gab.

Von 4.69 pCt.  $\text{NH}_3$  und 13.35 pCt.  $\text{SO}_4$  wird das Aequivalentverhältniss  $2\text{NH}_3:\text{SO}_4$  zu 1.0108 anstatt 1 gefunden. Die angeführten Daten beweisen, dass die Verbindung, welche wasserhaltig ist, die Zusammensetzung  $(\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Hg})_2(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$  besitzt. Die Wassermenge habe ich noch nicht bestimmt.

#### Allyloxydmercurinitrat, $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Hofmann und Sand erhalten bei der Einwirkung von Allylalkohol auf einen Ueberschuss von Mercurinitratlösung eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{C}_3\text{H}_5 \cdot \text{Hg} \cdot \text{NO}_3$ , auf welche ich unten zurückkommen werde. Ich habe bei meinen Versuchen immer einen Ueberschuss von Allylalkohol angewendet.

Zur Darstellung des Allyloxydmercurinitrats werden 25 g Quecksilberoxyd in einer Mischung von 50 ccm Wasser und 35 ccm ca. 40-procentiger Salpetersäure gelöst. Nach Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur werden 20 ccm Allylalkohol zugesetzt. Unter bedeutender Wärmeerzeugung wirken die Stoffe auf einander ein, und bald wird eine Menge von schönen, weissen Krystallen ausgeschieden. Das Salz wird mit kaltem Wasser gut gewaschen, abgesaugt und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet; es ist im Gegensatz zu der von Hofmann und Sand gefundenen Verbindung in Wasser leicht löslich. Es löst sich auch klar in Alkalilaugen und in Ammoniakwasser, und diese Lösungen geben mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag.

Bei der Darstellung des Salzes ist es von Bedeutung, dass das Reaktionsgemisch kalt gehalten wird, indem man sonst Producte er-

hält, welche in Wasser und Alkalien nicht klar löslich sind, mit den Letzteren aber metallisches Quecksilber ausscheiden.

Die wässrige Lösung von Allyloxydmercurinitrat reagirt sauer; bei Zusatz von überschüssigem Bromkalium wird Allyloxydmercuribromid quantitativ gefällt und die Lösung reagirt jetzt neutral. Indem die einer bestimmten Menge des Salzes entsprechende Bromkaliummenge auf dieselbe Weise bestimmt wurde, wie ich beim Allyloxydmercurisulfat beschrieben habe, fand ich, dass 0.8380 g eine Bromkaliummenge brauchte, die 26.9 ccm einer Silbernitratlösung entsprach, welche in 100 ccm 1.0203 g Silber enthält. Hiernach wird das Molekül zu 337.3 berechnet, während  $C_3H_5O.Hg.NO_3, H_2O$  337.4 ergibt.

Allyloxydmercuriamminnitrat,  $C_3H_5O.Hg(NH_3).NO_3$ .

Ca. 25 g frisch hergestelltes, noch feuchtes Allyloxydmercurinitrat wurden in 10 ccm 20-procentigen Ammoniakwassers gelöst. Die Auflösung fand unter erheblicher Wärmeentwicklung statt; einen Augenblick war die Lösung klar, aber wenige Secunden später begann die Ausscheidung eines weissen, krystallinischen Körpers und zuletzt erstarrte die ganze Mischung zu einer breiartigen Masse. Es wurden nun 70 ccm absoluter Alkohol zugesetzt; der Niederschlag wurde abfiltrirt, mit absolutem Alkohol gewaschen, gut abgesaugt und dann an der Luft getrocknet. Die Ausbeute war 20 g Allyloxydmercuriamminnitrat. Man erhält es als einen weissen, feinkrystallisirten Körper, der in Wasser ausserordentlich leicht und vollständig klar löslich ist; die wässrige Lösung hat alkalische Reaction und giebt beim Kochen Ammoniak ab. Mit Bromkalium wird Allyloxydmercuribromid gefällt, indem Ammoniak freigemacht wird.

Durch Zusatz von titrirter Säure zu der Lösung des Salzes, Niederschlagen mit Bromkalium und Zurücktitriren mit Alkali in dem Filtrate von dem ausgeschiedenen Bromid fand ich, dass 1.5157 g des Salzes 8.8 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure entspricht, d. h. es wurden 0.988 Aequivalente Schwefelsäure auf 1 Molekül der Verbindung gebraucht:  $2 C_3H_5O.Hg(NH_3).NO_3 + 2 KBr + H_2SO_4 = 2 C_3H_5O.Hg.Br + 2 NH_4.NO_3 + K_2SO_4$ .

Bei der Abdestillation des Ammoniaks unter Zusatz von Bromkalium und Natronlauge fand ich, dass 1.8971 g Substanz 10.85 ccm 0.5056-normaler Schwefelsäure entspricht; das giebt 4.06 pCt. N, Theorie 4.17 pCt. N. Weiter gaben 0.7452 g 0.5140 g HgS, d. i. 59.46 pCt. Hg, Theorie 59.53 pCt. Hg.

Allyloxydmercuriacetat,

$2 C_3H_5O.Hg.C_2H_3O_2 + H_2O$  und  $C_3H_5O.Hg.C_2H_3O_2$ .

Wenn man zu einer Lösung von Quecksilberoxyd in verdünnter Essigsäure Allylalkohol setzt, scheidet sich langsam ein weisser, kry-

stallinischer Niederschlag aus, der, nachdem er abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet ist, die folgende Zusammensetzung hat:

[0.3365 g Sbst.: 0.2290 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.3931 g Sbst.: 0.2670 g CO<sub>2</sub>, 0.0984 g H<sub>2</sub>O. — 0.3635 g Sbst.: 0.2601 g CO<sub>2</sub>. — 0.9309 g Sbst.: 0.6622 g HgS.]



Ber. C 18.44, H 2.79, Hg 61.56.  
Gef. » 18.56, 18.54, 18.55, » 2.53, 2.78, » 61.32.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz als ganz kleine, sternförmige Krystalle. Es ist in Wasser löslich und kann durch Umkrystallisation aus heissem Wasser wasserfrei gewonnen werden; es krystallisirt dann in mikroskopischen, kantigen Säulen.

0.3995 g Sbst.: 0.2765 g CO<sub>2</sub>, 0.0946 g H<sub>2</sub>O. — 0.9146 g Sbst.: 0.6685 g HgS.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O.Hg.C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 18.96, H 2.55, Hg 63.31.  
Gef. » 18.88, » 2.63, » 63.01.

Die wässrige Lösung des Acetats hat übrigens die Eigenschaften, die man von ihm erwarten dürfte: Sie wird von Bromkalium und von Salzsäure gefällt, nicht aber durch Ammoniak oder Alkalien. Die alkalischen Lösungen geben mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag. Auch die essigsäure Lösung wird mit Schwefelwasserstoffgas weiss gefällt. Die wässrige Lösung verträgt Sieden ohne Zersetzung. Wenn bei der Herstellung des Acetats dasselbe nicht auskrystallisiren will, braucht man daher nur die Lösung bis zur Syrupdicke einzudampfen. Bei der Abkühlung geseht dann die Lösung zu einer harten Krystallmasse, aus welcher das Acetat durch Umkrystallisation rein erhalten wird. Die Umkrystallisation ist indessen mit erheblichem Verluste verbunden, und das rohe Salz ist auch für manche Zwecke hinlänglich rein.

Aus den Lösungen von Allyloxydmercuri-Sulfat, -Nitrat und -Acetat können nun viele andere Salze durch Fällung gewonnen werden. Unter Anderen erhält man das Bromid, ein weisses, krystallinisches Pulver, sehr leicht durch Fällung mit Bromkalium. Aus unreinen Allyloxydmercurisalzen erhält man es in reinem Zustande durch Auflösung in Ammoniak, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Quecksilber und Zusatz von Essigsäure und Bromkalium zum Filtrat.

C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O.Hg.Br. Ber. Br 23.70. Gef. Br 23.61, 23.57.

Das Brom wurde durch Erhitzen mit Soda und Titiren nach Volhard bestimmt. 0.5434 g Sbst. entsprach 16.97 ccm einer Silbernitratlösung, welche in 100 ccm 1.0203 g Silber enthielt. — 0.4971 g Sbst. entsprach 15.5 ccm derselben Lösung.

Das Chlorid erhält man auf analoge Weise; durch Digestion mit Silberoxyd und Wasser bildet es Chlorsilber und eine wässrige Lösung der Base. Diese reagirt alkalisch, wird von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure gefällt und schlägt verschiedene schwer lösliche Basen aus den Lösungen der Metallsalze nieder.

Auch durch Schütteln von gefälltem Quecksilberoxyd mit Allylalkohol und Wasser wird die Base gebildet, sodass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt. Ein aus dieser Lösung mit Bromwasserstoffsäure ausgefälltes Bromid enthielt 23.34 pCt. Brom, berechnet 23.70.

Wie schon oben bemerkt, wirkt der Allylalkohol auf Mercurosalze unter Ausscheidung von metallischem Quecksilber ein. Durch Einwirkung einer abgewogenen Menge Allylalkohol auf überschüssige Mercuronitratlösung fand ich, dass 1 Atom Quecksilber auf 1 Molekül Allylalkohol ausgeschieden wird. Das Mercuronitrat wird also einfach in Quecksilber und Mercurinitrat zersetzt, welches dann auf gewöhnliche Weise mit Allylalkohol reagirt. Durch Ueberschuss von Allylalkohol wird das Mercuronitrat vollständig auf diese Weise zersetzt.

#### Aethanolmercurisulfat, $[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{SO}_4$ .

Hofmann und Sand (l. c. S. 1351) haben durch Einwirkung von Aethylen auf eine Mercurisulfatlösung eine Verbindung von der folgenden merkwürdigen Zusammensetzung:  $\text{C}_6\text{Hg}_2(\text{S}_2\text{O}_8)\text{O}_4\text{H}_{10}$ , erhalten. Ich habe auch die Reaction zwischen Aethylen und Mercurisulzen untersucht, bin indessen dabei zu einem anderen Resultate gekommen.

Die Mercurisulfatlösung, welche benutzt wurde, hatte dieselbe Zusammensetzung, wie die bei der Darstellung des Allyloxydmercurisulfats angewendete. Sie wurde in einem fast horizontalen Rohr angebracht, und in der Kälte wurde dann ein langsamer Aethylenstrom hindurchgeleitet. Die Absorption des Gases war leicht kenntlich, und nach Verlauf einiger Stunden war ein weisser Niederschlag ausgeschieden. Dieser wurde abfiltrirt, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und über Chlorcalcium zu constantem Gewicht getrocknet. Die Analyse entsprach der Zusammensetzung:

0.6425 g Sbst.: 0.5221 g HgS. — 0.5364 g Sbst.: 0.2206 g  $\text{BaSO}_4$ .

$[\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}]_2\text{SO}_4$ . Ber. Hg 69.86,  $\text{SO}_4$  16.37.

Gef. » 70.06, » 16.16.

Aethanolmercurisulfat ist ein weisser, krystallinischer Körper. Durch Wasser wird er in der Kälte nur in geringem Grade aufgelöst; in warmem Wasser ist er leichter löslich, und diese Lösung scheint nicht durch Kochen zersetzt zu werden, da sie nachher mit Ammoniak und Schwefelammonium einen weissen Niederschlag giebt.

Das Salz löst sich ebenfalls klar in Ammoniakwasser und in Alkalilaugen. Von verdünnter Schwefelsäure wird es leichter gelöst

als von Wasser. Die alkalischen Lösungen vertragen das Kochen sehr gut, die sauren werden dagegen zersetzt, indem Mercurisulfat gebildet wird.

Bromkalium und Rhodankalium fällen selbst die saure Lösung des Sulfats. Die wässrige Lösung wird auch durch Kaliumchromat und Natriumbichromat gefällt; die Niederschläge sind indessen schon in Essigsäure löslich. Mit Fluorsiliciumwasserstoff giebt die wässrige Lösung einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich in Ammoniakwasser löst. Diese Lösung scheidet natürlich nach wenigen Sekunden Kieselsäure aus.

Concentrirte Salzsäure zersetzt die Verbindung augenblicklich unter Entwicklung von Aethyleu.

#### Aethanolmercuribromid, $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ .

Die Mutterlauge vom Aethanolmercurisulfat wurde mit Ammoniak übersättigt; ein dadurch ausgeschiedener, ganz kleiner, grauschwarzer Niederschlag wurde abfiltrirt und die Lösung nun mit Essigsäure übersättigt. Sie wurde dann mit Bromkalium gefällt; dadurch entstand ein weisser Niederschlag von Aethanolmercuribromid,  $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ ; dasselbe ist in Ammoniakwasser ganz klar löslich und giebt in dieser Lösung mit Schwefelammonium einen weissen Niederschlag.

0.5483 g Sbst.: 0.1526 g  $\text{CO}_2$ , 0.0819 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2829 g Sbst.: 0.4060 g HgS.

$\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ . Ber. C 7.38, H 1.54, Hg 61.58, Br 24.58.  
Gef. » 7.59, » 1.66, » 61.72, » 24.30, 24.47.

Das Brom wurde durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Titriren nach Volhard bestimmt. 0.4256 g entsprachen 13.7 ccm einer Silbernitratlösung, von welcher 100 ccm 1.0203 g Silber enthielten. 0.7672 g entsprach 24.84 ccm Silbernitratlösung.

Hofmann und Sand erhielten beim Auflösen der durch Einwirkung von Aethylen auf Mercurisulfat gebildeten Verbindung in Alkalien, Zusatz von Bromkalium und Sättigung mit Kohlensäure als Niederschlag ein Bromid, welchem sie die Zusammensetzung  $\text{Br}\cdot\text{Hg}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$  geben. Die von den Verfassern mitgetheilte Analyse kann aber ebenso gut auf Aethanolmercuribromid Anwendung finden, denn

$\text{O}(\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br})_2$ . Ber. Hg 63.20, C 7.60, H 1.26.  
 $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{Br}$ . » » 61.58, » 7.38, » 1.54.  
(Hofmann u. Sand.) Gef. » 62.27, » 7.37, » 0.96.

Ich kann nicht einsehen, weshalb sich so ganz verschiedene Stoffe bilden sollten, da doch die Versuche der Hauptsache nach auf dieselbe Weise ausgeführt zu sein scheinen. Hofmann und Sand geben leider weder bei der Verbindung  $\text{C}_6\text{Hg}_1(\text{S}_2\text{O}_8)_4\text{H}_{10}$ , noch bei

einer anderen, vermeintlich analogen Verbindung  $C_6Hg_4Cl_4O_4H_{10}$  an, ob diese Verbindungen in Alkalien löslich sind, oder durch dieselben zersetzt werden. Diese Aufklärungen haben aber grosse Bedeutung für die Beurtheilung, ob hier eine Mischung oder ein chemisches Individuum vorgelegen hat. Die recht grossen Differenzen zwischen den berechneten und den gefundenen Procentmengen der Bestandtheile scheinen darauf hinzudeuten, dass das Erste der Fall ist.

In dem Vorhergehenden habe ich die Hauptresultate der Versuche mitgetheilt, welche ich ausgeführt hatte, als Hofmann und Sand's Abhandlungen mir in die Hände kamen. Ueber die Constitution der Aethanolverbindungen war ich zu demselben Resultat gekommen, wie die genannten Verfasser. Ich will deshalb hier nur hervorheben, dass ich bei der Einwirkung von Aethylen auf eine Mercurisulfatlösung nur Aethanolverbindungen erhalten habe, wie es aus dem Mitgetheilten hervorgeht.

#### Ueber die Allenverbindungen von Hofmann und Sand.

Durch die Einwirkung von Allylkohol auf überschüssige Mercurinitratlösung erhält man nach Hofmann und Sand Allenverbindungen. Da der Unterschied zwischen Hofmann und Sand's Verfahren und dem meinigen nur der ist, dass sie im Gegensatz zu mir immer einen Ueberschuss der Mercurisalztlösung gebraucht haben, so versuchte ich, ihre Versuche nachzumachen. Bei der Herstellung von Allenmercurinitrat schreiben die Verfasser (l. c. S. 1359): »Das Nitrat,  $NO_3.Hg.C_3H_3$ , wurde aus 10 g Mercurinitrat in concentrirter, wässriger Lösung bei Gegenwart von 20-procent. Salpetersäure mit 8 g Allylkohol dargestellt.« Dies giebt leider nicht viel Aufklärung über das Verfahren. Ich stellte deshalb folgende zwei Versuche an, um das Verfahren nachzuahmen.

1. 50 g Mercurinitrat wurden in 50 g Wasser und 45 ccm 20-procentiger Salpetersäure gelöst; die Lösung wurde mit 5 ccm Allylkohol versetzt. Erst am nächsten Tage war ein Niederschlag ausgeschieden. Derselbe war in Wasser leicht löslich, löste sich auch in Ammoniakwasser und Alkalilaugen klar auf und wurde in diesen Lösungen durch Schwefelammonium weiss gefällt. Das Allenmercurinitrat soll dagegen in Wasser so gut wie unlöslich sein.

2. 50 g Mercurinitrat wurden in 50 ccm 20-procentiger Salpetersäure gelöst, und die Lösung wurde dann mit 5 ccm Allylkohol versetzt. Bald begann ein krystallinischer Niederschlag sich auszuscheiden, der nach 20 Minuten abfiltrirt wurde, an der Pumpe mit Salpetersäure von abnehmender Stärke, dann mit Wasser und endlich mit Alkohol gewaschen wurde. Das Waschen mit Wasser ist mit grossem Verluste verbunden. In Zwischenräumen von ca.

$\frac{1}{2}$  Stunde wurden zwei andere Fractionen auf dieselbe Weise gewonnen; zuletzt wurde die Mutterlauge mit Wasser verdünnt; sie gab dann wieder einen Niederschlag, der auf dieselbe Weise wie die vorigen behandelt wurde. Alle vier Fractionen waren schon in kaltem Wasser leicht löslich und lösten sich auch in Ammoniakwasser vollständig klar auf; die ammoniakalischen Lösungen wurden von Schwefelammonium weiss gefällt. In dieser Beziehung stimmen sie also mit dem von mir oben beschriebenen Allyloxydmercurinitrat überein.

In der ersten Fraction wurde das Molekulargewicht in derselben Weise, wie es beim Allyloxydmercurinitrat angeführt ist, bestimmt. Ich fand dann mit dem einige Stunden an der Luft getrockneten Präparate die Zahl 324.5, während einem wasserfreien Allyloxydmercurinitrat,  $C_3H_5O.Hg.NO_3$ , 319.38 entspricht. Das Salz wurde demnächst im Vacuum über Chlorcalcium zu constantem Gewichte getrocknet. Es enthielt nun 63.01 pCt. Hg;  $C_3H_5O.Hg.NO_3$  erfordert 62.71 pCt. Hg, während Allenmercurinitrat,  $C_3H_3.Hg.NO_3$ , 66.44 pCt. Hg enthält (0.4661 g gab 0.3407 g HgS).

Nach meinen Versuchen entsteht also auch bei der Einwirkung von Allylkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisalz eine Allyloxydverbindung, nicht aber eine Allenverbindung.

Bei der Einwirkung von Allylkohol auf Mercurichlorid wird nach Hofmann und Sand ein Doppelsalz zwischen Mercurichlorid und Allenmercurichlorid gebildet. Auch ich habe einmal die Einwirkung von Allylkohol auf Mercurichlorid untersucht und dabei einen weissen, krystallinischen Niederschlag erhalten, der sich jedoch nicht ganz klar in Alkalien löste. Er enthielt 12.79 pCt. Cl.  $C_3H_5.O.Hg.Cl$  erfordert 12.11 pCt., Hofmann und Sand fanden in einem Präparate von dieser Zusammensetzung 12.69 pCt. Cl. Dagegen stimmt die Analyse, welche Hofmann und Sand bei dem Doppelsalze mittheilen, ebenso gut auf eine Allyloxydverbindung, wie auf eine Allenverbindung, wie es aus den berechneten und den gefundenen Zahlen hervorgeht:

$HgCl_2 + 2Cl.Hg.C_3H_5$ .	Ber. Hg 73.17, C 8.78, Cl 17.72, H 0.73.
$HgCl_2 + 2Cl.Hg.O.C_3H_5$ .	» 70.14, » 8.40, » 16.55, » 1.17.
(Hofmann und Sand.) Gef.	» 72.90, » 8.55, » 15.93, » 0.98.

Man sieht, dass die Analyse keiner der beiden Zusammensetzungen den Vorzug giebt.

Endlich erwähnen Hofmann und Sand eine dritte Allenverbindung, das saure Allenmercurisulfat,  $C_3H_3.Hg.SO_4H$ . Ich habe schon gesagt, dass ich eine solche Verbindung nicht erhalten konnte. Aber durch die Angaben von Hofmann und Sand veranlasst, habe ich auch einen Versuch über die Einwirkung von Allylkohol auf einen Ueberschuss von Mercurisulfat angestellt. Eine

Lösung von 11 g Mercurioxyd in 50 ccm Wasser und 30 ccm einer Mischung von gleichen Raumtheilen Wasser und Schwefelsäure wurde mit 2 ccm Allylalkohol versetzt. Nach dem Verlaufe von 4 Stunden war ein ganz kleiner Niederschlag ausgeschieden. Er wurde abfiltrirt und mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen. Der Niederschlag schien aus Mercurosulfat zu bestehen; jedenfalls wurde er von Ammoniakwasser geschwärzt, und die ammoniakalische Flüssigkeit wurde von Schwefelammonium nicht gefällt, enthielt also keine Verbindung der gewöhnlichen Art. Mit Wasser befeuchtet, reagirte der Niederschlag sauer; nach Zusatz von Bromkalium wurde dagegen weder das rothe, noch das blaue Lakmuspapier verändert. Ein Niederschlag, der sich bis zum nächsten Tage gebildet hatte, war von derselben Beschaffenheit. Die Mutterlauge liess ich noch 24 Stunden stehen; sie schied dabei einen reichlichen, weissen, krystallinischen Niederschlag aus, der die Eigenschaften einer Mischung des oben erwähnten Allyloxydmercurisulfats mit ein wenig Mercurosulfat zeigte. Er war in Wasser fast klar löslich und wurde von Ammoniakwasser schwach geschwärzt. Die ammoniakalische Lösung wurde von Schwefelammonium weiss gefällt. 1.0871 g des Salzes, welches mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet war, wurden in Wasser gelöst; diese Lösung reagirte sauer. Sie wurde mit Bromkalium gefällt, das Filtrat vom ausgeschiedenen Bromide wurde mit Lakmuslösung versetzt und reagirte damit schwach sauer. Ein Zusatz von 0.1 ccm  $\frac{2}{1}$ -normaler Natronlauge zum ganzen Filtrat gab indessen alkalische Reaction. Ausserdem wurde das Bromid in Wasser aufgeschlämmt und mit 0.1 ccm der Natronlauge und ein wenig Lakmuslösung versetzt; auch hier reagirte die Mischung bleibend stark alkalisch. Es kann somit kein saures Sulfat gebildet worden sein.

Hofmann und Sand geben leider keine qualitativen Proben für das saure Allenmercurisulfat an, auch theilen sie keine  $\text{SO}_4$ -Bestimmung mit. Es ist daher nicht möglich zu entscheiden, ob ein chemisches Individuum oder eine Mischung von verschiedenen Stoffen vorliegt. Das oben Angeführte deutet jedoch auf das Letztere hin. Die Bildung von Mercurosulfat neben Allyloxydmercurisulfat bei der Einwirkung von Allylalkohol auf Mercurisulfat war mir übrigens keineswegs fremd; ich habe bei der Umkrystallisation von Allyloxydmercurisulfat unter Zusatz von Allylalkohol gerade das Zersetzen des Mercurosulfats vor Augen gehabt.

Der Mangel an Reinheitsproben ist übrigens in den hier citirten Abhandlungen der HHrn. Hofmann und Sand sehr häufig fühlbar. Wohl steht z. B. Seite 1359 bezüglich des Allenmercurinitrats: »Durch verdünnte Alkalilaugen erfolgt sehr schnell Auflösung«, aber Seite 1361

bei der Darstellung des Allyloxydmercuribromids steht: »Zur Darstellung des Bromids wurde Allenquecksilbernitrat,  $\text{NO}_3 \cdot \text{Hg} \cdot \text{C}_3 \text{H}_3$ , in 10 procentiger Kalilauge gelöst und zum Filtrat Bromkalium gegeben«. Man kann also nicht ersehen, ob das Präparat in Alkali klar löslich ist oder nicht, d. h. rein oder unrein ist.

Nach Hofmann und Sand werden die Allenverbindungen bei der Anflösung in Alkalilösungen in Allylalkoholverbindungen umgewandelt, indem sie 1 Molekül Wasser aufnehmen. Die Allylalkoholverbindungen, die von ihnen untersucht wurden, sind namentlich das Allyloxydmercuribromid, -Chlorid, -Jodid und -Cyanid. Nach den von den Verfassern angeführten Eigenschaften und Analysen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass diese Verbindungen von derselben Art sind wie die Stoffe, welche ich oben unter dem Namen Allyloxydmercuriverbindungen beschrieben habe. Es muss jedoch bemerkt werden, dass, während Hofmann und Sand der Meinung sind, dass primär Allenverbindungen gebildet werden, welche erst durch Zusatz von Alkalien in Allyloxydverbindungen übergehen, ich die Verbindungen aus stark saurer Flüssigkeit gewonnen habe. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, dass die Allenverbindungen von Hofmann und Sand in Wirklichkeit unreine Allyloxydverbindungen sind. Bei der Behandlung mit Alkalien werden dann nur die Allyloxydverbindungen gelöst, und aus den alkalischen Lösungen erhält man deshalb reine Allyloxydmercuriverbindungen.

#### Constitution der Allyloxydmercuriverbindungen.

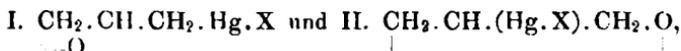
Hofmann und Sand nehmen an, dass die Constitution der Allenverbindungen  $\text{CH}_2:\text{C}:\text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$  sei, und dass die Allylalkoholverbindungen Wasseradditionsproducte:  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}:\text{CH} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ , seien, also eine Doppelbindung enthalten. Da aber die Existenz der Allenverbindungen kaum als ganz sicher angesehen werden kann, so geht man wohl am besten bei der Feststellung der Constitution von der Entstehungsweise und den Eigenschaften der Allyloxydverbindungen aus. Die Reaction zwischen Allylalkohol, resp. Aethylen und Mercurisalz erklärt sich hier ohne Zweifel durch Addition von einem theilweise hydrolysirten Mercurisalz  $\text{HO} \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$  am leichtesten. Bei Aethylen bekommt man dann das unmittelbar gebildete Additionsproduct  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$ , während bei Allylalkohol als secundäre Wirkung eine Wasserabspaltung stattfindet. Indem jetzt angenommen werden muss, dass Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, so kann die Addition auf zwei Weisen geschehen, unter Bildung von

$\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{X}$  und  $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CH}(\text{Hg} \cdot \text{X}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Die hier primär gebildeten Stoffe können wieder auf zwei wesentlich verschiedene Weisen das Wasser abspalten, nämlich entweder

aus zwei Hydroxylgruppen oder mittels einer Hydroxylgruppe und eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms. Im letzten Falle gelangt man zu Verbindungen mit Doppelbindungen, und unter den möglichen Formeln ist auch die von Hofmann und Sand angenommene. Indessen scheinen die Verbindungen von der Zusammensetzung  $C_3H_5O.Hg.X$  keineswegs eine Doppelbindung zu enthalten. So wirkt Brom nur äusserst langsam auf Allyloxydmercuribromid ein, und wenn man zu einer Lösung von Allyloxydmercurisulfat in Wasser Bromwasser in Unterschuss setzt, so erhält man einen weissen Niederschlag von Allyloxydmercuribromid, dessen Filtrat farblos ist, bei Zusatz von Jodkalium aber einen starken Niederschlag von Jod giebt. Die Neigung, das unlösliche Bromid zu bilden, ist also so gross, dass das Brom, welches in der wässrigen Lösung theilweise zu Bromwasserstoff und unterbromiger Säure hydrolysiert ist, das Bromid ausscheidet, während die unterbromige Säure in der Lösung zurückbleibt und mit Jodkalium unter Freiwerden von Jod reagiert. Dagegen zeigte es sich, dass das Allylmercuribromid,  $CH_2:CH.CH_2.Hg.Br$ , (aus Allylmercurijodid dargestellt) augenblicklich von Bromwasser unter Bildung von Mercuribromid zersetzt wird.

Gehen wir dagegen von der Voraussetzung aus, dass die Wasserabspaltung auf Kosten der Hydroxylgruppen geschieht, so kommen wir zu folgenden Verbindungen:



welche also keine Doppelbindung enthalten. Eine solche Neigung zur Wasserabspaltung würde dann mit der Bildung der Aethyläthermercuriverbindungen aus Aethylen, wie sie von Hofmann und Sand beobachtet ist, übereinstimmen.

Um nun zwischen I und II wählen zu können, muss man beachten, dass Formel I ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, während Formel II symmetrisch ist. Wenn die Allyloxydmercuriverbindungen der ersten Formel entsprechen, so müssen sie wahrscheinlich durch eine active Säure gespalten werden können. Ich habe versucht, eine solche Spaltung mit Hilfe der Rechtsweinsäure vorzunehmen.

20 g Allyloxydmercurisulfat wurden in 150 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde erst in drei Fractionen mit Natriumtartrat gefällt. Bei dem Zusatz desselben trat zuerst ein weisser Niederschlag auf, welcher jedoch sofort wieder gelöst wurde, und einen Augenblick danach wurde ein krystallinisches Tartrat ausgeschieden. Von den drei Fractionen wurden im Ganzen 13 g erhalten. Die Mutterlauge wurde mit Bromkalium gefällt; auch die erste Tartratfraction wurde in Bromid umgewandelt. Die beiden Bromide wurden in  $\frac{2}{10}$ -normalem

Natron gelöst; keine der Lösungen zeigte indessen irgend welches Drehungsvermögen. Dies spricht gegen die Formel I; übrig bleibt dann die Formel II. Nach dieser sollte also eine Art Propylenoxydsubstitutionsproduct vorliegen. Erst weitere Untersuchungen können indessen die Constitution mit Sicherheit feststellen. Ich habe consequent die Bezeichnung »Allyloxyd« angewendet, da die Verbindungen aus einer Allylverbindung gebildet werden und das Radical  $C_3H_5O$  enthalten.

Sowohl Formel I als Formel II erklären sehr wohl die Eigenschaften der Verbindungen. Eigenthümlich ist die grosse Beständigkeit, welche letztere in vielen Beziehungen zeigen. Das Kochen mit Alkalilaugen scheint das Radical nicht im Geringsten zu beeinflussen. Dagegen genügt eine schwache Erwärmung mit Salzsäure, um eine vollständige Zersetzung hervorzurufen, ein Verhalten, welches die quantitative Bestimmung der unorganischen Bestandtheile sehr erleichtert. Starke Bromwasserstoffsäure wirkt schon in der Kälte auf Allyloxydmercuribromid ein, indem es dasselbe schnell vollständig löst. Die Lösung entfärbt augenblicklich Bromwasser; durch Uebersättigung mit Natron scheidet sie Mercurioxyd aus. Wird die mit Natron versetzte Lösung destillirt, so erhält man ein Destillat, das nach Allylalkohol und Allylbromid riecht und aus Mercuronitrat metallisches Quecksilber ausscheidet.

Von Bedeutung für die Kenntniss der Constitution dieser Verbindungen würde voraussichtlich das Studium der Reactionen zwischen Mercurisalzen und Allyl-Chlorid, -Bromid und -Jodid, sowie den Estern des Allylalkohols sein. Ich war eben mit einer solchen Untersuchung beschäftigt, als Hofmann und Sand's Mittheilungen erschienen. Ich kann daher nur mittheilen, dass ich einmal durch Einwirkung von Allyljodid auf Mercurisulfat eine Allyloxydmercuriverbindung erhalten habe. Zum Schlusse erinnere ich daran, dass ich früher<sup>1)</sup> nachgewiesen habe, dass das Mercurisalz der Acrylsäure 2 Aequivalente Quecksilber auf 1 Aequivalent Acrylsäure enthält und dass es nicht nur in Ammoniakwasser löslich ist, was es mit mehreren organischen Mercurisalzen gemein hat, sondern sich auch in Natron löst. Ob dies auf die Bildung ähnlicher Verbindungen, wie die hier behandelten zurückzuführen ist, ist jedoch nicht sicher. Jedenfalls sind sie dann viel weniger beständig, indem Schwefelammonium aus der alkalischen Lösung Mercurisulfid ausscheidet. Auch ist es vielleicht von Interesse, dass das Mercuriacrylat innerhalb weniger Secunden metallisches Quecksilber ausscheidet; vielleicht sind die Reactionen der Acrylsäure und des Allylalkohols gegenüber Mercuriverbindungen analoge.

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 61, 223.

Durch die Mittheilungen der HHrn. Hofmann und Sand veranlasst, habe ich diese Arbeiten schon jetzt veröffentlicht. Ich möchte nicht schliessen, ohne die Hoffnung auszusprechen, dass die citirten Verfasser ihre interessanten Publicationen durch Angabe von Details vervollständigen werden, welche eine Untersuchung der Differenzen zwischen den Resultaten ihrer Versuche und den hier mitgetheilten Thatsachen ermöglichen.

Kopenhagen, 24. Mai 1900. Chem. Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt.

### 260. C. N. Riiber: Ein neuer Sublimationsapparat.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Es giebt kaum eine Methode zur Reindarstellung chemischer Substanzen, die in ihrem Princip so elegant wäre, wie die Sublimation. Ohne Verwendung eines Lösungsmittels und daher ohne Verlust erhält man den gewünschten Stoff trocken und krystallisirt, sowie von unsublimirbaren Substanzen getrennt. Von grossem Werthe wird sie wesentlich da, wo die übergrosse Schwerlöslichkeit der Substanz oder ihr über der Zersetzungstemperatur liegender Siedepunkt andere Methoden fast ausschliessen, z. B. beim Indigo, den höheren Oxyantrachinonen usw. Aber gerade die Sublimation entspricht in der Praxis nur sehr selten dem eben geschilderten Ideal, da sie oft von tiefgehender Zerstörung der Substanz begleitet und dann nur unter grossen Verlusten ausführbar ist. Es ist klar, dass hieran die hohe Temperatur Schuld trägt, und man durch Herabsetzung der Sublimationstemperatur durch Druckverminderung die Uebelstände zum Theil muss vermindern können. Nun haben zwar für die Destillation und auch Sublimation bei vermindertem Druck Fr. Krafft<sup>1)</sup> und Dyes eine vortreffliche Methode angegeben, welche im erreichbar vollkommensten Vacuum des Kathodenlichts arbeitet und Ausgezeichnetes leistet. Aber der Apparat von Krafft ist immerhin recht kostspielig, complicirt, empfindlich und hauptsächlich nur da anwendbar, wo man ihn dauernd benutzt. Ich habe mich daher bemüht, einen möglichst einfachen Apparat zu construiren, der zwar nicht gerade dasselbe wie der von Krafft zu erreichen beansprucht, sich aber für die Zwecke des Laboratoriums bei der Sublimation vortrefflich bewährt hat und daher hier beschrieben werden soll.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2583; 29, 1316, 2240.