

Mit einem kleinen Ueberschuss von Salzsäure nochmals extrahirt, wurden erhalten:

II. 2.82 g Baryumcarbonat mit: Anfangsactivität 13.276 Volt, nach circa 3 Wochen 16.820 Volt Zerstreung.

Und mit einem grösseren Ueberschuss von Säure zum dritten Male extrahirt:

III. 0.15 g Baryumcarbonat mit: Anfangsactivität 33.010 Volt, nach ca. 3 Wochen 192.000 Volt Zerstreung.

Man sieht, dass die Activität des Baryumcarbonates I zum grössten Theil nur eine inducirte war. Carbonat II enthält mehr Radium; am meisten Carbonat III der letzten Extraction. Baryumcarbonat I und II wurden in Bromid übergeführt und fractionirt krystallisirt. Die schwerst lösliche Fraction (ca.  $\frac{1}{2}$  g) zeigte nach dem Entwässern deutliche Eigenphosphorescenz.

Uran konnte in beiden untersuchten Erden nicht nachgewiesen werden.

## 15. Heinrich Biltz: Ueber die Einwirkung von Acetylen auf Mercurichloridlösungen.

(Eingegangen am 13. December 1904.)

Vor kurzem <sup>1)</sup> veröffentlichte ich mit Hrn. Dr. Mumm in diesen Berichten eine Untersuchung über die Einwirkung von Acetylen auf Mercurichlorid-Lösungen. Wir erhielten neben Chlorwasserstoff als einziges Product der Umsetzung einen weissen Stoff, den wir als Trichlormercuri-acetaldehyd,  $(\text{ClHg})_3\text{C}\cdot\text{CHO}$ , aufklärten. Derselbe Stoff war vor uns von Keiser <sup>2)</sup> dargestellt und untersucht, aber irrthümlich als Dichlormercuri-acetylen,  $\text{ClHg}\cdot\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{HgCl}$ , oder als Zusammenlagerungsproduct von Mercuriacetylen und Mercurichlorid,  $[\text{C}_2\text{Hg} + \text{HgCl}_2]$ , aufgefasst worden.

Bei unserer Untersuchung wiederholten wir einen Versuch von Hrn. Prof. K. A. Hofmann <sup>3)</sup>, demzufolge aus einer Natriummercurichloridlösung mit Acetylen ein Stoff  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{Cl}_4$  ausfallen soll, konnten ihn aber nicht bestätigen; wir erhielten vielmehr stets unseren Trichlormercuri-acetaldehyd. Um die Literatur nicht unnöthig mit einer Controverse hierüber zu belasten, wandte ich mich brieflich an Hrn. Prof. Hofmann und bat unter Angabe unseres Resultats um Mitthei-

<sup>1)</sup> H. Biltz und O. Mumm, diese Berichte **37**, 4417 [1904].

<sup>2)</sup> F. H. Keiser, Amer. chem. Journ. **15**, 537 [1893].

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, diese Berichte **32**, 874 [1899].

lung der Versuchsordnung, die ihn zum Stoffe  $C_2Hg_3Cl_4$  geführt hätte. Hr. Prof. Hofmann hatte darauf die Freundlichkeit, seine alten Versuche zu wiederholen und uns das Resultat mitzutheilen; danach gelang es ihm ebenfalls nicht, sein damals beschriebenes Umsetzungsproduct mit mehr als 17 pCt. Chlorgehalt (ber. 18.5 pCt. Cl) wieder zu erhalten, sondern er bekam eine weisse Fällung mit nur 15.67 pCt. Chlorgehalt. Nun sah ich keinen Grund mehr, mit der Veröffentlichung unserer Versuche zögern zu sollen.

Die Mittheilung des Hrn. Prof. Hofmann im vorletzten Hefte<sup>1)</sup> dieser Berichte über die Einwirkung von Acetylen auf (Quecksilberchloridlösungen) veranlasst mich aber, nochmals das Wort zu ergreifen. Diese Mittheilung erweckt in dem Leser den Glauben, dass meine und des Hrn. Dr. Mumm Arbeit Bekanntes gebracht habe und deshalb überflüssig sei; dass nämlich dem Hrn. Prof. Hofmann die Existenz eines Trichlormercuri-acetaldehyds von vornherein bekannt gewesen wäre — was ich natürlich nicht bestreiten kann —; ferner aber — und das bestreite ich durchaus —, dass er in der citirten Abhandlung dies mitgetheilt habe, und dass der Zweck seiner Versuche mit natriumchloridhaltigen Lösungen nur der gewesen wäre, ein Nebenproduct aufzufinden, durch dessen Gegenwart die zu hohen Chlorwerthe in den Analysen des Trichlormercuri-acetaldehyds zu erklären wären. Ich muss feststellen, dass in der Hofmann'schen Arbeit vom Jahre 1899 davon kein Wort enthalten ist, und dass seine Beschwerde, weder ich noch der Verfasser vom Beilstein-Ergänzungsbande I, S. 854, Hr. Prof. Jacobson, hätten seine Anseinandersetzungen richtig aufgefasst, der Begründung entbehrt. Hr. Prof. Hofmann schrieb im Jahre 1899:

»Diesem Körper (nämlich  $C_2Hg_3Cl_4$  [H.B]) ist verwandt ein Aldehydderivat  $C_2Hg_3Cl_4$ , das ich in annähernd reiner Form aus einer wässrigen Quecksilberchlorid-Kochsalz-Lösung durch Acetylen fällen konnte. Der weisse Niederschlag wurde mit wenig Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

$C_2Hg_3Cl_4$ . Ber. Hg 78.35, Cl 18.51, C 3.13.

Gef. » 79.46, » 17.33, » 3.58.

Das Deficit im Chlor deutet darauf hin, dass selbst unter diesen Bedingungen ein theilweiser Ersatz von Chlor gegen Hydroxyl eingetreten ist.«

Ich glaube, kein Mensch kann diesen Passus, dem sich in der Folge nichts Entgegenstehendes anschliesst, anders auffassen, als dass Hr. Prof. Hofmann als Umsetzungsproduct einen leicht hydrolysirbaren und deshalb nicht ganz rein zu erhaltenden Stoff  $C_2Hg_3Cl_4$  beschreibt; so hat es Hr. Prof. Jacobson, und so haben ich und Hr. Dr. Mumm es gethan. Davon, dass dieser Stoff, der sich, wie erwähnt, bisher nicht wiedergewinnen liess, ein labiles Zwischenproduct

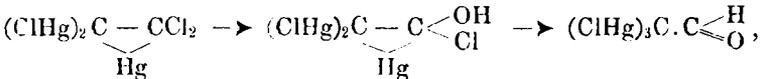
<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, diese Berichte 37, 4459 [1904].

zu einem Trichlormercuri-acetaldehyd wäre, ist nicht die Rede; ebenso wenig davon, dass es irgend geglückt oder auch nur versucht wäre, einen Trichlormercuri-acetaldehyd darzustellen oder zu analysiren. Wenn Hr. Prof. Hofmann jetzt angiebt, dies wäre von Anfang an seine Meinung gewesen, so muss ich dem gegenübersetzen, dass er dieser Meinung nie Ausdruck verliehen hat. Wenn er von seinem Stoffe  $(\text{ClHg})_2\text{C} - \text{CCl}_2$  sagt:



»Die zwei am selben Kohlenstoffatome sitzenden Chloratome werden dann durch das Wasser gegen Sauerstoff ausgetauscht und durch die Salzsäure wird Quecksilberchlorid und Aldehyd gebildet.«<sup>1)</sup>, so kann ich mit dem besten Willen auch nicht zwischen den Zeilen lesen, dass sich dabei Trichlormercuri-acetaldehyd bilden soll, sondern ich sehe nur, dass der Verfasser zeigen will, dass seine Formel  $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{Cl}$ , sich mit der Kutscheroff'schen Acetaldehydbildung in Einklang bringen lässt; was ich übrigens nicht glaube, wie aus meiner und Hrn. Dr. Mumm's Arbeit folgt.

Die neuerdings von Hrn. Prof. Hofmann vertretene Anschauung<sup>2)</sup>, er hätte von Anfang an den fraglichen Stoff als ein Zwischenproduct angesehen, »aus dem durch Wasser unter Hydrolyse eines (![H. B.]) Chloratoms Trichlormercuri-acetaldehyd entsteht«:



weicht von seiner Anschauung vom Jahre 1899 ersichtlich völlig ab. Das Wort wie der Stoff Trichlormercuri-acetaldehyd fehlen in seinen damaligen Abhandlungen völlig.

Hiernach erachte ich als festgestellt, dass der Versuch Hofmann's, meine und des Hrn. Dr. Mumm in längerer eingehender Untersuchung festgestellten Thatsachen und Anschauungen objectiv als schon öffentlich bekannt darzustellen, nicht geglückt ist. Seine durch meine briefliche Mittheilung unserer Versuchsergebnisse veranlasste Veröffentlichung<sup>3)</sup> ist als eine Bestätigung eines Theiles unserer Arbeit anzusehen und nicht umgekehrt.

<sup>1)</sup> K. A. Hofmann, diese Berichte **32**, 874 unten bis 875 oben [1899].

<sup>2)</sup> K. A. Hofmann, diese Berichte **37**, 4460 [1904].

<sup>3)</sup> Der einzige Fortschritt Hofmann's unserer Arbeit gegenüber ist der, dass ihm die Quecksilberbestimmung besser geglückt ist als uns. Er findet fast den theoretischen Werth, während wir ein Deficit von etwa einem Procent hatten.

Die Quecksilberbestimmung des gleichen Stoffes, die A. Peratoner (Gazz. chim. **24**, II 42 [1894]) anführt, ist offenbar durch Analysenfehler geträbt. Seine Formel  $\text{C}_2\text{H}_7, 3\text{HgCl}_2, 3\text{HgO}$  ist zu streichen.

Zum Schlusse sei bemerkt, dass unsere Versuche nicht von dem Wunsche ausgegangen sind, Beiträge zu dem von Hrn. Prof. Hofmann mit grossem Erfolge bearbeiteten Gebiete der Quecksilber Kohlenstoff-Verbindungen zu liefern, sondern von der Beobachtung Le Comte's, dass aus dem Keiser'schen Dichlormercuri-acetylen mit Jod und Natriumhydroxydlösung Jodoform entstände, während aus einem Stoffe dieser Formel nach meinen früheren Versuchen mit Acetylsilber und Acetylenkupfer Tetrajodäthylenbildung erwartet werden musste. Eine Wiederholung des Le Comte-Versuches führte zu seiner Bestätigung und in Folge dessen zu einer näheren Untersuchung des Keiser'schen Stoffes, der sich dabei als Trichlormercuri-acetaldehyd herausstellte.

Kiel. Chemisches Universitätslaboratorium.

#### 16. V. Veselý: Ueber das 2.2-Dinaphto-1.1-imin<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 17. December 1904.)

Nach der Beobachtung von J. Meissenheimer und K. Witte<sup>2)</sup> erleidet das 2.2-Hydrazonaphtalin in Berührung mit Mineralsäuren eine sehr rasche, der »Benzidinumlagerung« entsprechende Veränderung. Da hier die *p*-Stellung zum Hydrazorest besetzt ist, muss das Zusammengreifen der Naphtalinkerne in *o*-Stellung zu diesem erfolgen, und zwar geschieht dies an den  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen. Das Chlorhydrat des so entstandenen Productes zerfällt dann beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Salzsäure, Chlorammonium und das dem Carbazol entsprechende 1.1-Dinaphto-2.2-imin.

Bereits vor mehreren Jahren haben Nietzki und Goll<sup>3)</sup> eine ähnliche Reaction beim 1.1-Hydrazonaphtalin beobachtet. Diese Substanz erleidet nämlich in Berührung mit Mineralsäuren ebenfalls eine Veränderung; es entstehen jedoch in diesem Falle zwei verschiedene Basen, von denen die eine, deren salzsaures Salz beim Erhitzen in Chlorammonium, Salzsäure und ein Dinaphtoimin zerfällt, von den Forschern »Dinaphtylin« genannt wurde, wogegen der anderen Base der Name »Naphtidin« zukam. Beim Ersatz der Aminogruppen durch Wasserstoff behaupten sie aus beiden Basen das 1.1-Dinaphtyl erhalten zu haben, welche Beobachtung sich eben in der vorliegenden Arbeit als falsch erwiesen hat.

<sup>1)</sup> Vorgetragen am 5. Februar 1904 in der Sitzung der kgl. böhm. Gesellschaft für Wissenschaften in Prag.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 4153 [1903].    <sup>3)</sup> Diese Berichte 18, 3259 [1885].