

leicht wieder verschwindet. Nach Zugabe von etwa der Hälfte der Substanz wird die Reaktion bedeutend langsamer, und die Färbung ist fast nicht mehr wahrnehmbar. Nach Einführung der Gesamtmenge besteht das Reaktionsgemisch aus drei Schichten, der ätherischen, einer öligen und einer festen. Nach etwa vierstündigem Schütteln wird auch die ölige Schicht fest.

Hierauf wird das Reaktionsprodukt nach der Hydrolyse und weiteren üblichen Behandlung mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren eines Teiles des Äthers scheidet sich eine ölige Masse aus. Durch wiederholtes langes Behandeln mit Ligroin und Äther und öfteres Umkrystallisieren gelangt man dazu, eine weiße Verbindung in Krystallpulverform zu isolieren, welche bei 106° unter Zersetzung schmilzt.

In dieser Verbindung ist das Quecksilber sehr fest gebunden. Weder Schwefelammonium noch Schwefelwasserstoff geben eine Fällung von Quecksilbersulfid. Mit Grignard'schem Reagens reagiert die Verbindung lebhaft; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt sie eine dunkelgrüne Färbung, welche bei Wasserzugabe sofort verschwindet.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0.2172 g Subst.: 0.3234 g CO₂, 0.0735 g H₂O, 0.0968 g Hg.

C₁₅H₁₅O HgCl. Ber. C 40.26, H 3.32, Hg 44.74.

Gef. » 40.61, » 3.77, » 44.58.

Die Arbeiten werden fortgesetzt.

Nancy, Chemisches Institut der Universität, 29. Juli 1914.

417. Arthur Abelman: Über eine neue Methode zur gemeinsamen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in organischen Quecksilberverbindungen.

(Eingegangen am 15. September 1914.)

Da man sich schon seit langem mit der Darstellung von organischen Quecksilberverbindungen befaßt, darf es nicht wundernehmen, daß man schon früh versucht hat, Quecksilber, Kohlenstoff und Wasserstoff neben einander gemeinsam zu bestimmen. Bereits 1851 hat Hinterberger¹⁾ ein Verfahren beschrieben, das aber, wie der Verfasser selbst angibt, um 2—8 mg zu geringe Resultate ergibt. Frankland und Duppa²⁾ geben eine andre Methode an, die später noch verschiedenen Abänderungen unterzogen wurde, ohne daß es indessen

¹⁾ Liebig und Kopp, 1851, S. 638. ²⁾ A. 130, 107, 108 [1864].

gelungen wäre, sie zu einer rationellen auszuarbeiten. — Es ist mir nun gelungen, einen Apparat zur gemeinsamen Dosierung von C, H und Hg darzustellen, der allen Anforderungen genügen dürfte. Er hat dem Verfahren von Frankland und Duppa gegenüber folgende Vorteile:

1. Die Analyse gibt gleich genaue Resultate wie eine gewöhnliche Verbrennung.

2. Man braucht das Quecksilber nicht langem Trocknen zu unterziehen, wobei leicht Verluste eintreten; man kann es vielmehr sogleich nach der Verbrennung wiegen.

3. Der Apparat kann unbegrenzt benutzt werden, wenn man mit Sorgfalt arbeitet.

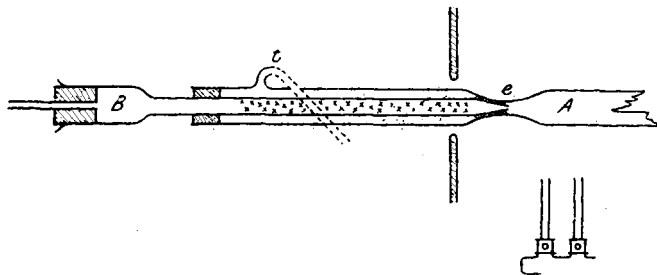
Die Methode beruht auf dem Umstand, daß Quecksilber Gold amalgamiert und daß man es andrerseits infolge seiner Flüchtigkeit wieder leicht von ihm trennen kann.

Der Gedanke, Gold zur Bestimmung von Quecksilber zu benutzen, ist nicht neu.

Eschka¹⁾ hat eine Methode, die darauf basiert, empfohlen, welche in der Industrie Verwendung findet.

A p p a r a t.

Der Apparat besteht aus zwei Röhren: Rohr *A* ist ein an beiden Enden offenes Verbrennungsrohr, welches etwa 20 cm von seinem vorderen Ende entfernt verengt ist; möglichst nahe dem vorderen Ende ist ein dünnes Rohr *t* angeschmolzen.



In dem Rohr *A* wird ein zweites Rohr *B* derart befestigt, daß das konische Ende des letzteren sich genau der Verengung des Rohres *A* anpaßt, was dadurch erreicht wird, daß man das Ende des Rohres

¹⁾ Österr. Ztschr. für Berg- u. Hüttenwesen 1870, Nr. 9; 1881, Nr. 37.

B mit Asbestfaden oder einem andren geeigneten Asbestverschluß umgibt¹⁾).

Das Rohr *B* seinerseits ist am vorderen Ende der Röhre *A* durch einen Gummistopfen befestigt. Es ist angefüllt mit Spiralen aus feinem Golddraht oder Goldblättchen, welche in der Weise angeordnet werden, daß sie eine möglichst große Oberfläche bilden.

Die Verbrennung wird wie folgt ausgeführt: Man legt das Verbrennungsrohr in der Weise auf den Verbrennungsofen, daß *e* sich über dem ersten Brenner befindet, den man zweckmäßig nicht ganz öffnet. Durch die hintere Öffnung leitet man Sauerstoff hindurch, während man gleichzeitig unter einem etwas stärkeren Druck Sauerstoff durch das angeschmolzene Röhrchen *t* strömen läßt. Das Einleiten des letzteren Sauerstoffs hat den Zweck, die etwa doch zwischen Rohr *A* und *B* hindurchgehenden Gase zurückzutreiben, falls der Asbestverschluß nicht vollkommen ausreichen sollte.

Man kann sich übrigens vor der Verbrennung leicht davon überzeugen, ob der Apparat dicht hält, indem man das hintere Ende des Rohres *A* schließt und das vordere des Rohres *B* mit einem Aspirator verbindet, aus dem Wasser fließt, falls das Asbesthütchen nicht fest schließt.

Wenn die Röhren vorbereitet sind und alle Feuchtigkeit vertrieben ist, verbindet man Rohr *B* mit den Absorptionsgefäßen und geht bei der Verbrennung wie gewöhnlich vor. Nach ihrer Beendigung läßt man ein wenig abkühlen, zieht dann Rohr *B*, welches man vor der Verbrennung genau gewogen hatte, heraus und läßt es in einem Exsiccator erkalten. Alles Quecksilber hat sich auf dem Gold abgesetzt und die Gewichtszunahme des Rohres *B* gibt direkt die Quecksilbermenge an. Um das Quecksilber wieder aus der Röhre *B* zu verjagen, erwärmt man letztere unter Hindurchleiten eines Luftstromes, indem man z. B. ein Ende des Rohres mit einer Wasserpumpe verbindet, unter Einschaltung einer Waschflasche. Die Quecksilberdämpfe sammeln sich so in der letzteren, ohne durch ihre giftige Wirkung belästigen zu können. Nach Entfernung des Quecksilbers ist der Apparat wieder zu einer neuen Verbrennung bereit.

¹⁾ Zu diesem Zwecke eignen sich Asbesthütchen sehr gut, die in folgender Art dargestellt werden. Man schneidet aus Asbestpapier lange, etwa 1.5 cm breite Streifen, welche man anfeuchtet und um eine konische Form wickelt, welche man darauf mit einer zweiten, etwas größeren konischen Form bedeckt. Man drückt fest an, hebt die Decke ab, läßt ein wenig trocknen und glüht dann das gebildete Asbesthütchen im Porzellantiegel aus, bis es vollkommen weiß ist.

Wenn es sich bei den Bestimmungen um halogenhaltige Körper handelt, wird in gleicher Weise vorgegangen unter Zugabe von Bleichromat.

Nach der neuen Methode habe ich eine Anzahl von Versuchsanalysen ausgeführt, von denen einige hier angeführt werden sollen.

Als Substanz diente Benzophenon-quecksilberchlorid und Acetophenon-quecksilberchlorid, welche ich durch 4—5-maliges Umkrystallisieren gereinigt und durch ihren Schmelzpunkt zuerst identifiziert hatte.

Benzophenon-quecksilberchlorid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot HgCl$.

0.3126 g Sbst.: 0.4261 g CO_2 , 0.0623 g H_2O , 0.1494 g Hg. — 0.3098 g Sbst.: 0.4200 g CO_2 , 0.0668 g H_2O , 0.1483 g Hg.

$C_{13}H_9OClHg$. Ber. C 37.42, H 2.15, Hg 48.08.

Gef. » 37.18, 36.98, » 2.23, 2.39, » 47.79, 47.87.

Acetophenon-quecksilberchlorid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot HgCl$.

0.3892 g Sbst.: 0.3837 g CO_2 , 0.0768 g H_2O , 0.2184 g Hg.

C_8H_7OClHg . Ber. C 27.08, H 1.97, Hg 56.41.

Gef. » 26.89, » 2.21, » 56.11.

Es soll versucht werden, diesen Apparat auch für andre Bestimmungen zu benutzen.

Nancy, Chem. Institut der Universität, 29. Juli 1914.

418. H. Ley und M. Ulrich: Über Salzbildung bei Oxy-amidoximen. (Über innere Komplexsalze. XI.)¹⁾

[Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Leipzig und Münster.]
(Eingegangen am 14. Oktober 1914.)

Früher²⁾ wurde darauf hingewiesen, daß Acyl-hydroxylamine mit der Atomgruppierung I befähigt sind, Metallverbindungen zu



liefern, die nach ihrem ganzen Verhalten innere Komplexsalze sind, und denen die Konstitution II zukommt³⁾.

¹⁾ 10. Mitteilung s. B. 46, 4040 [1913].

²⁾ B. 40, 697 [1907].

³⁾ Vor einiger Zeit haben P. A. Kober und K. Sugiura, Am. 48, 404 [1912], für diese Verbindungen andre Konstitutionsbilder vorgeschlagen. Auf Grund der Farbverhältnisse bei Cuprisalzen gewisser Peptide nehmen sie an, daß bei den innerkomplexen Salzen der Oxy-amidine das Metall sowohl mit Haupt- als auch mit Nebenvalenzen an Stickstoff gebunden ist. Wenn ich