

590. H. Köhler: Ueber äthylirte Mercuraminverbindungen.

[Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Delft.]

(Eingegangen am 15. December; verl. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meiner letzten Mittheilung¹⁾ über diesen Gegenstand kann ich heute noch folgende Beobachtungen beifügen. Sie betreffen zunächst die Fällung des Quecksilberchlorids durch Aethylamin im Ueberschuss und dann die Wechselwirkung zwischen Aethylamin und Quecksilberchlorid, wenn sich beide in alkoholischer Lösung befinden.

E. Meyer²⁾ hat ein anderes Produkt bekommen, wenn er in überschüssige Aethylaminlösung Sublimatlösung tröpfelte. Der Niederschlag war in diesem Falle gelblich, wurde durch Hinzutropfen von mehr Quecksilberchlorid weiss, jedoch beim Umrühren wieder gelb, und liess sich leicht vollständig auswaschen. In diesem Niederschlag fand Meyer:

Hg	85.65 pCt.;	H	0.34 pCt.;
Cl	8.25 „	N	0.80 „
C	1.38 „	O	3.31 „

Aus diesen Zahlen lässt sich jedoch keine Formel mit einiger Sicherheit entwickeln.

Es ist mir nicht möglich gewesen, nach Meyer's Angaben verfahren, einen Niederschlag von gelblicher Farbe zu erhalten; wie oft ich auch den Versuch wiederholt oder die Bedingungen variirt habe, stets war der Niederschlag rein weiss, und selbst beim Sieden färbte er sich nicht merklich gelb. Dagegen kann ich bestätigen, dass er sich mit Wasser leicht vollkommen auswaschen lässt. Die Resultate meiner Analysen weichen indess beträchtlich ab von jenen, welche Meyer für sein Präparat erhalten hat. Nachdem der Niederschlag mit heissem Wasser so lange ausgewaschen war, dass das Waschwasser keine Reaction auf Chlor oder Quecksilber mehr zeigte, wurden die Bestimmungen nach denselben Methoden ausgeführt, welche bereits in meiner vorigen Mittheilung angegeben sind.

Stickstoffbestimmung: Substanz = 0.6404 g; Platin = 0.1613 g; oder Stickstoff = 0.0228 g = 3.56 pCt.

Elementaranalyse: Substanz = 0.7572 g; Wasser = 0.1061 g; Kohlensäure = 0.1818 g; Wasserstoff = 0.01178 g = 1.55 pCt. Kohlenstoff = 0.04957 g = 6.54 pCt.

Quecksilberbestimmung: Substanz = 0.4224 g; Schwefelquecksilber = 0.3712 g; oder Quecksilber = 0.3200 g = 75.75 pCt.

Chlorbestimmung: Substanz = 0.8132 g; Chlorsilber = 0.3038 g; oder Chlor = 0.0751 g = 9.23 pCt.

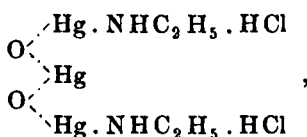
¹⁾ Diese Berichte XII, 2208.

²⁾ Sonnenschein, Journ. f. pr. Chemie 67, 147. In der letzten Mittheilung heisst es in diesem Literaturnachweis irrthümlich 117 statt 67.

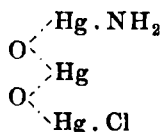
Diese Zahlen stimmen nur auf eine Verbindung von der Formel $2 \text{HgO} + \text{Hg Cl}_2 + 2 \text{NH}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, wie aus nachstehender Gegenüberstellung ersichtlich ist.

	Berechnet	Gefunden
Hg	75.66 pCt.	75.75 pCt.
Cl	8.96 "	9.23 "
C	6.05 "	6.54 "
H	1.76 "	1.55 "
N	3.53 "	3.56 "
O	4.04 "	
	100.00.	

Die Constitution der Verbindung entspricht wahrscheinlich dem Schema:

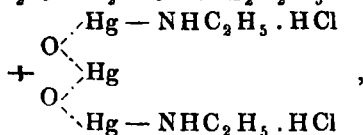
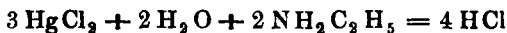


so dass sie als ein Derivat des Dioxytrimercuriammoniumchlorids von Schmieder¹⁾



aufgefasst werden kann.

Der Körper ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmer, verdünnter Salzsäure, und entwickelt beim Erwärmen mit Kalilauge Aethylamin, indem sich braunes Quecksilberoxyd abscheidet. Die Bildung dieser Verbindung muss nach folgender Gleichung stattgefunden haben:



denn im Filtrat des Niederschlags konnte ich nur sehr wenig Quecksilber neben viel Aethylaminchlorhydrat nachweisen.

Am Schlusse meiner letzten Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass sich durch Wechselwirkung alkoholischer Lösungen von Sublimat und Aethylamin wahrscheinlich ein einheitlicheres Produkt, vielleicht reiner, äthylirter weisser Präcipitat werde erhalten

¹⁾ Gmelin-Kraut, Anorg. Chemie, VI. Aufl. III, 838.

lassen. Diese Vermuthung hat sich theilweise bestätigt, wengleich sie auch einen anderen Körper, als den erwarteten, zu Tage förderte.

Versetzt man eine Lösung von Sublimat in gewöhnlichem Alkohol mit einer alkoholischen Aethylaminlösung, so entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich mit Alkohol leicht auswaschen lässt. Der Niederschlag ist bis auf einen kleinen Rückstand in warmer, verdünnter Salzsäure leicht löslich; die Untersuchung ergab, dass dieser Rückstand nur aus Calomel bestand, dessen Entstehung vielleicht in der Einwirkung von Alkohol auf Quecksilberchlorid zu suchen ist. Keinesfalls kann derselbe durch die Einwirkung der Salzsäure auf die Verbindung entstanden sein, wie aus den Resultaten untenfolgender Analyse zu ersehen ist. Leider lässt sich diese Verunreinigung dem sonst ganz homogenen Produkt auf keine Weise entziehen, beträgt indessen stets nur einige Procente. Trägt man denselben aber bei der Analyse Rechnung, so erhält man folgende Zahlen, welche mit der Formel $\text{HgCl}_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ sehr befriedigend übereinstimmen.

Quecksilberbestimmung: 0.2157 g Substanz; Quecksilbersulfid 0.1568 g; oder Quecksilber = 0.1352 g = 63.65 pCt.

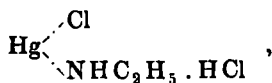
Elementaranalyse: Substanz = 0.2048 g; Kohlensäure 0.0545 g; Wasser 0.0445 g; Kohlenstoff = 0.0148 g = 7.32 pCt.; Wasserstoff = 0.0049 g = 2.39 pCt.

Stickstoffbestimmung: Substanz = 0.2385 g; Platin = 0.0710 g; oder Stickstoff = 0.0101 g = 4.24 pCt.

Chlorbestimmung: Substanz = 0.2875 g; Chlorsilber = 0.2570 g; Chlor = 0.0635 g = 22.09 pCt.

Berechnet auf		Gefunden
$\text{HgCl}_2 + \text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_5$		
Hg	63.27 pCt.	63.65 pCt.
C	7.59 "	7.32 "
H	2.22 "	2.39 "
N	4.45 "	4.24 "
Cl	22.47 "	22.09 "
100.00.		99.69.

Die Verbindung entspricht also in ihrer Zusammensetzung dem Quecksilberchloridammoniak, $\text{NH}_3 \cdot \text{HgCl}_2$, welches H. Rose¹⁾ durch Erhitzen von Quecksilberchlorid im Ammoniakstrom, und Mitscherlich²⁾ durch Destillation von Quecksilberoxyd mit Salmiak erhalten hat. Ihre Constitution ist wohl

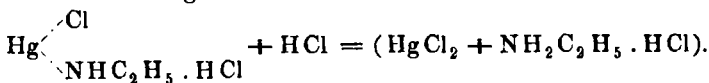


so dass man sie auch als salssäuren, äthylirten weissen Präcipitat

¹⁾ Gmelin-Kraut, loc. cit. 840.

²⁾ ibid.

betrachten kann. Mit Kalilauge erwärmt, färbt sie sich gelb und entwickelt Aethylamin; in verdünnter Salzsäure ist sie, wie bereits erwähnt, schon beim schwachen Erwärmen äusserst leicht löslich, und diese Lösung liefert beim Eindampfen das gleiche Doppelsalz, welches ich beim Zersetzen des äthylirten weissen Präcipitats mit Wasser in Form von grossen breiten Krystallblättern, welche an der Luft zerfliessen, erhalten habe. Es besteht aus einem Mol. Sublimat und einem Mol. Aethylaminchlorhydrat. Die Bildung dieses Doppelsalzes folgt daher der Gleichung:



Delft, den 11. December 1879.

591. R. H. C. Nevile und A. Winther: Notiz über Orthotolylurethan, Orthotolylisocyanat und Diorthotolylharnstoff.

(Eingegangen am 13. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Mittheilungen von Lachmann (diese Berichte XII, S. 1349) und Cosack (diese Berichte XII, S. 1449) über Orthotolylurethan und Orthotolylharnstoff geben uns Veranlassung zur Veröffentlichung einiger Resultate, die wir bei Versuchen mit diesen Körpern schon vor längerer Zeit erhielten. Die Untersuchung wurde jedoch nicht weiter verfolgt, da die Vorversuche nicht den gewünschten Erfolg gaben. Wir führen unsere Ergebnisse hier an, da sie theilweise die jener Chemiker bestätigen, theils sie vervollständigen.

Orthotolylurethan, $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NHC}_7\text{H}_7 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$, wurde durch allmählichen Zusatz einer ätherischen Lösung von Orthotolidin zu abgekühltem, in Aether gelöstem Chlorkohlensäureäther, Abfiltriren vom salzsauren Toluidin und Verdampfen als dicke, ölige Flüssigkeit erhalten, die nach einigen Tagen erstarrte. Es ist unlöslich in Wasser, aber äusserst leicht löslich in Benzol, Aether und Alkohol, aus welchen es in farblosen Tafeln krystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei $45-46^\circ$. Beim Erhitzen für sich giebt es den charakteristischen Geruch der Isocyanate zu erkennen. Bei der Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird Orthotolylisocyanat erhalten, das zur Reindarstellung nur noch einer einmaligen Rectification bedarf. Es ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von heftigem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, die bei $185-186^\circ$ siedet. Wie bei dem Phenyl- und Paratolylisocyanat bewirkt eine geringe Menge Triäthylphosphin auch beim Orthotolylisocyanat nach kurzer Zeit ein Starrwerden der gesammten Flüssigkeit, wohl unter Bildung von