

mit Pikrolonsäure in gelben Nadeln aus, die umkrystallisirt bei 272° unter Zersetzung schmelzen.

Von den Derivaten der Base ist der Harnstoff zur Charakterisirung geeignet. Die Lösung des Hydrochlorats erstarrt auf Zusatz von Kaliumcyanat nach kurzem Stehen zu einer dicken Gallerte, die allmählich krystallinische Beschaffenheit annimmt. Zur Reinigung wird das Product zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt; es erscheint so in Nadeln vom Schmp. 177° .

$C_{11}H_{20}N_2O_2$. Ber. N 13.2. Gef. N 13.2.

Die Acetylverbindung, mit Essigsäureanhydrid dargestellt, schmilzt, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bei 170° .

Die Base vereinigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodmethyl. Giebt man, um die Umsetzung zu vervollständigen, etwas Alkali zu, so wird alles in's Jodmethylat übergeführt, das aus Methylalkohol in tafelförmigen Krystallen anschießt. Es zersetzt sich in der Capillare oberhalb 270° . Aus der mit Silberoxyd entjodeten Lösung fällt Platinchlorid das orangefarbene Chloroplatinat in scharf ausgebildeten, octaëdrischen Kryställchen.

323. K. A. Hofmann: Ueber Oxymercabide.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Durch längeres Kochen von gelbem Quecksilberoxyd mit Sprit bei Gegenwart von etwas Natronlauge erhält man eine sehr merkwürdige, bis jetzt nicht beschriebene Verbindung von der Formel $C_7Hg_6O_4H_2$. Diese leitet sich vom Aethan ab durch vollständigen Ersatz der sechs Wasserstoffatome gegen $HOHg$ -Gruppen und zweimaligen, darauf folgenden Wasseraustritt. Vielleicht empfiehlt es sich, solche vollkommen durch Quecksilber substituirte Wasserstoffverbindungen »Mercabide« zu nennen.

Das neue Oxyhexamercabid ist eine Base, die wohlcharakterisirte beständige Salze liefert, aus denen sie durch Kochen mit Natronlauge regenerirt wird. Von besonderem Interesse ist die auffallend grosse Beständigkeit gegen starke Säuren, Schwefelwasserstoff, Königswasser und auch Cyankaliumlösung, wogegen beim Schmelzpunkt des Zinns die Base mit furchtbarer Gewalt explodirt. Zur Darstellung löst man 10 g metallisches Natrium in 150 g Sprit und giebt dann 40 g gelbes, fein zerriebenes Quecksilberoxyd hinzu. Die Mischung wird in einem Rundkolben mit langem Halse zwei Tage (16 Stunden) lang auf dem

Wasserbade in gelindem Sieden erhalten, dann der Sprit verjagt und mit Wasser extrahirt. Der schmutzig graugelbe Rückstand wird von Quecksilber und überschüssigem Quecksilberoxyd durch Digeriren mit 8–10-procentiger Salpetersäure befreit und so das Nitrat der neuen Base in ziemlich reinem Zustande erhalten. Um die anhaftenden Spuren bräunlicher Harze zu entfernen, erhitzt man mit 10-procentiger Natronlauge auf dem Wasserbade etwa 30 Minuten lang, wäscht aus und behandelt mit 40° warmer, 10-procentiger Salpetersäure. So erhält man das Nitrat in rein weissem Zustande. Die Base scheidet man daraus durch Kochen mit reiner (aus dem Metall bereiteter) Natronlauge als schön citronengelbes, am Lichte grau werdendes, specifisch schweres Pulver ab. Unreine Natronlauge liefert ein chlor- und sulfat-haltiges Präparat.

Zu bemerken ist noch, dass auch bei Gegenwart von 50 pCt. Wasser Quecksilberoxyd, Alkohol und Natronlauge noch mit einander reagiren, aber die Ausbeute ist nur gering. Arbeitet man bei Wasserausschluss nach vorstehender Angabe, so erhält man 34 g reines Nitrat.

Acetaldehyd mit Quecksilberoxyd und wässriger Natronlauge liefert fast nur Aldehydharz, das sich mit dem Oxyd nicht verbindet. Dagegen erhält man aus Paraldehyd unter denselben Bedingungen die Verbindung zwar in geringer Menge, aber sogleich ziemlich rein.

Zur Quecksilberbestimmung muss man mit Bromwasser erwärmen, bis Lösung und Entfärbung eingetreten ist; erst dann fällt Schwefelwasserstoff reines Sulfid. Salzsäure und Schwefelwasserstoff greifen selbst bei tagelangem Digeriren nur unvollständig an. Die Verbrennung muss in der für Explosivstoffe üblichen Weise geschehen.

$C_2Hg_6O_4H_2$. Ber. C 1.86, H 0.15, Hg 93.02, N 0.0.
 Gef. » 1.74, 1.88, » 0.31, 0.32, » 92.85, 92.72, » 0.3.

Auf eine zweigliedrige Kohlenstoffkette schliesse ich daraus, dass Methylalkohol keine analoge Verbindung gab, sowie daraus, dass durch Kochen mit Hydrazinhydrat Aethan frei wird. Dieser Versuch wurde so ausgeführt, wie man sonst den Diazostickstoff bestimmt. Man muss aber mit der ca. 30-procentigen wässrigen Hydrazinlösung 1½ Stunden lang auf 100° erhitzen; sonst bleiben explosive Theilchen zurück. Das über Kalilauge aufgefangene Gas enthielt auf 100 Theile Substanz berechnet 5.87 pCt. Stickstoff und 0.8 pCt. Aethan. Dieses wurde identificirt durch Mischen mit Knallgas und Sauerstoff, Explodiren über Quecksilber und Absorbiren der gebildeten Kohlensäure mit Kalilauge. Die Contraction nach der Explosion betrug 4.2 ccm, die Kohlensäure 3.7 ccm, während bei Aethan einer Contraction von 4.2 ccm 3.4 ccm Kohlensäure entsprechen. Dass nur eine verhältnissmässig geringe Menge Aethan gefunden wurde, erklärt sich wohl aus

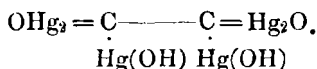
der nicht zu vernachlässigenden Löslichkeit dieses Gases in der ziemlich verdünnten Kalilauge. Andere kohlenstoffhaltige Gase konnten nicht aufgefunden werden.

Die entwickelte Stickstoffmenge: 5.87 pCt. kommt nahe an die Zahl: 6.44 pCt. heran, die sich aus dem Quecksilbergehalte berechnen lässt, wenn man alles Metall als Oxyd annimmt und die Gleichung zu Grunde legt:



Daraus folgt also, dass alles Quecksilber in der Mercuriform vorliegt, was auch bestätigt wird durch die Widerstandsfähigkeit der Substanz gegen Salpetersäure. Cyankalium liefert bei der weiter unten folgenden Einwirkung kein metallisches Quecksilber, ein Beweis für die Annahme von Merkuriatomen.

Ferner muss ich annehmen, dass alles Quecksilber an Kohlenstoff gebunden ist, da Basen und auch Säuren keine Lostrennung bewirken und da 10-procentige kalte Salzsäure den sauerstofffreien, wieder in die Base zurückführbaren Körper $\text{C}_2\text{Hg}_5\text{Cl}_3$ liefert. Daraus folgt die Formel:



Gegen Stoss und Schlag ist nun die Base wenig empfindlich. Erst beim starken Reiben mit dem Porzellanpistill hört man ein Knistern. Erhitzt man aber auf ca. 200° , so tritt etwas Wasser aus, die ursprünglich citronengelbe Substanz färbt sich dunkelorange (ähnlich wie gelbes Quecksilberoxyd in rothes übergeht), und wenige Grade höher, ungefähr beim Schmelzpunkt des Zinns, also 230° , erfolgt eine äußerst heftige Explosion mit hellem Knalle. Die Wirkung erstreckt sich zwar hauptsächlich auf die nächste feste Umgebung (8 mg schlagen einen starken Porzellantiegel in Trümmer); doch erscheint die schiebende Kraft, vielleicht wegen des schweren Quecksilberdampfes, ziemlich bedeutend.

Zu Demonstrationszwecken über brisante Verbindungen dürfte sich die neue Substanz sehr wohl eignen, weil sie einerseits billig und fast mühelos herstellbar ist und weil sie weit weniger gefährlich sich handhaben lässt, als z. B. Howard's Knallquecksilber.

Der Explosion geht nun wahrscheinlich allemal ein Wasseraustritt voraus, sodass die Zusammensetzung der eigentlich explosiven Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_5\text{O}_3$ ist.

Wenn dieser Wasseraustritt verhindert wird, z. B. durch Salzbildung, so erhält man völlig harmlose Stoffe.

Das Niträt entsteht beim Erwärmen mit verdünnter, etwa 10-procentiger Salpetersäure und zeigt nach längerer Digestion tein kristallinische Structur. Es besitzt gelbstichig weisse Farbe.

$C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$. Ber. C 1.70, H 0.28, Hg 84.74, N 1.99.
 Gef. » 1.79, » 0.28, » 84.25, 83.85, » 1.84, 2.17.

Mit dem Eintritt der zwei Salpetersäurereste scheint also eine Auflockerung bewirkt zu werden, sodass an Stelle der zwei vorher nicht hydroxylbildenden Sauerstoffatome vier Hydroxylgruppen entstehen

In Wasser und verdünnter Salpetersäure ist das Nitrat nicht löslich; durch Ammoniak wird die gelbstichig weisse Färbung kaum verändert, doch enthält das Product Ammoniak und Salpetersäure gleichzeitig. Beim trocknen Erhitzen des Nitrates erfolgt ruhige Zersetzung unter Auftreten von viel Stickoxyden. Natronlauge bildet beim Kochen die explosive Base. Aus dieser erhält man durch 10-minutenlanges Erhitzen mit 20-procentiger Schwefelsäure das Sulfat als weisses, sandiges, fein krystallinisches Pulver.

$C_2Hg_6O_4H_4(SO_4H)_2$. Ber. C 1.6, H 0.40, S 4.32.
 Gef. » 1.88, » 0.43, » 4.20.

Dieses Sulfat ist in Wasser wohl unlöslich, zersetzt sich beim Erhitzen ruhig und liefert mit heisser Natronlauge die Base.

Das Pikrat wurde nur qualitativ untersucht. Es ist gelb von Farbe und verpufft beim Erhitzen wenig stärker, als das Kaliumpikrat.

Intensiver als die erwähnten starken sauerstoffhaltigen Säuren wirkt kalte Salzsäure ein, indem sie allen Sauerstoff gegen Chlor austauscht, ohne jedoch eine Trennung des Quecksilbers vom Kohlenstoff zu verursachen.

Das Product ist rein weiss von Farbe, kaum löslich in Wasser und verdünnter Salzsäure und zersetzt sich beim Erhitzen ruhig mit weissem Sublimat.

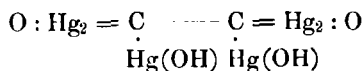
$C_2Hg_6Cl_6$. Ber. C 1.67, H 0.0, Hg 83.56, Cl 14.83.
 Gef. » 1.80, » 0.13, » 83.68, 83.47, » 14.98, 14.73.

Die Chlorbestimmungen wurden durch Glühen mit Kalk ausgeführt, da auch nach 4-stündigem Erhitzen mit Silbernitrat und Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° noch ein Theil der Substanz unzersetzt war: es wurden so nur 12.18 pCt. Chlor gefunden.

Erwärmt man dies Chlorid mit Natronlauge, so erhält man einen gelblichen Rückstand, der nach dem Waschen mit verdünnter Salpetersäure und abermaligem Behandeln mit Natronlauge die explosive Base liefert. Es ist also durch die Salzsäure keine tiefgehende Zersetzung bewirkt worden.

Da nun ein Körper von der Formel $C_2Hg_6Cl_6$ structurechemisch nicht anders gedeutet werden kann, denn als ein Aethan, in dem

sämmtliche Wasserstoffatome gegen . HgCl-Gruppen ersetzt sind (man vergleiche Cl . Hg . C₂H₅), so muss die daraus durch Ersatz von Chlor gegen Sauerstoff und Hydroxyl entstehende Base als:



formulirt werden.

Ob allerdings die beiden Sauerstoffatome je zwei am selben Kohlenstoffatom sitzende Quecksilberatome verbinden oder die C . C-Bindung überbrücken, bleibt unentschieden; wahrscheinlicher jedoch ist die erste Annahme.

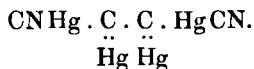
Welch' enorme Beständigkeit den Quecksilberkohlenstoffbindungen in unserem Falle zukommt, zeigt das Verhalten gegen Cyankaliumlösung. Diese zersetzt z. B. Quecksilberacetylid in kürzester Zeit zu HgCy₂ und C₂H₂. Das Oxymercavid des Aethans liefert bei etwa 1-stündigem Erhitzen mit wiederholt erneuerter Cyankaliumlösung eine rein gelbe, unlösliche, lichtempfindliche Substanz.

C₂Hg₄(CN)₂. Ber. C 5.48, H 0.0, Hg 91.32, N 3.19.

Gef. » 5.81, » 0.14, » 91.38, » 2.94.

Zur Quecksilberbestimmung muss auch hier wie in allen vorausgehenden Fällen mit Bromwasser bis zur erfolgten Auflösung erhitzt werden, da Schwefelwasserstoff auch bei Gegenwart von Salzsäure die feste Verbindung kaum angreift. Heisse Salzsäure spaltet zwar Cyanwasserstoff ab, aber es geht darum kein Quecksilber in Lösung. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter schwacher Verpuffung mit Funkensprühen und starkem Cyangeruch.

Unter der Annahme, dass die beiden Cyangruppen an Quecksilber gebunden sind, ergibt sich die wahrscheinliche Formel



Vielleicht liegt die Fähigkeit dieser Verbindung zu verpuffen in den zweifachen Quecksilberkohlenstoffbindungen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Propylalkohol bei Gegenwart von Natron ähnlich auf das Quecksilberoxyd einwirkt wie der Aethylalkohol. Ich erhielt eine gelbe, gegen Ammoniak und Natronlauge beständige Verbindung, die beim Erhitzen sehr heftig explodirte und mit Cyankaliumlösung gleichfalls ein schön gelbes Cyanid lieferte.

Aceton giebt in wässriger Natronlauge mit gelbem Quecksilberoxyd nach längerem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur einen

weisslichen Körper, der mit Salpetersäure ein krystallinisches Nitrat von der Formel $C_3Hg_3H_5O(NO_3)_2$ liefert. Aus diesem entsteht mit reiner Natronlauge ein explosives gelbes Pulver von der Zusammensetzung $C_3Hg_3H_7O_3$ ¹⁾).

Ich werde diese Substanzen im hiesigen Laboratorium weiter bearbeiten lassen.

¹⁾ Kutscherow, diese Berichte 17, 20, hat offenbar eine andere Verbindung durch Auflösen von HgO in Aceton erhalten.

Berichtigung.

Jahrgang 31, Heft 11, S. 1809, Z. 7 v. u. lies: »schmilzt bei 90° statt
 »schmilzt bei ca. 35°.
