

383. Daniel Strömholm:

Ueber Quecksilberhaloïddoppelsalze organischer Basen.

(Eingegangen am 15. August.)

Doppelsalze der Haloïdsalze der einwerthigen Basen mit denjenigen der zweiwerthigen existiren in ausserordentlich wechselnden Typen, von denen ich im Folgenden die an zweiwerthigem Metall reicheren »höhere«, die an solchem ärmeren »niedrigere« nennen will. Bis jetzt sind am meisten die Salze der Alkalimetalle, die meistens von niedrigen und mittleren Typen sind, untersucht; für das Studium der höheren Typen am geeignetsten sind die Quecksilberchloriddoppelsalze der organischen Basen. Auf Salze substituierter Ammoniake bezieht sich Topsoe's vorwiegend krystallographische Arbeit »krystallografisk-kemiske Undersogelser over homologe Forbindelser« (aus Oversigt over K. D. Vidensk. Selsk. Forhandl. 1882). Im Folgenden werden zuerst die Quecksilberhaloïddoppelsalze einer Reihe Sulfin- und Thetinkörper beschrieben, wobei meist nur diejenigen Salze, die auf 1 Mol. Sulfin- oder Thetin-Haloïd wenigstens 1 Mol. Quecksilberhaloïd enthalten, berücksichtigt sind. Einige noch nicht beschriebene Basen, von denen Doppelsalze hier erwähnt werden, sollen später beschrieben werden.

Quecksilberchloriddoppelsalze der Sulfinchloride¹⁾.

Keines der dargestellten Salze enthält Krystallwasser. Salze folgender Typen sind dargestellt:

$2\text{RCl} + \text{HgCl}_2$. Dieser Typus dürfte wie bei den Ammoniaksalzen, wo er sich beim Verdunsten einer viel überschüssiges RCl enthaltenden Lösung fast immer bildet, auch bei den Sulfinisalzen sehr gewöhnlich sein. Ich habe Salze dieses Typus nur bei dem Trimethylsulfin dargestellt.

$\text{RCl} + \text{HgCl}_2$. Topsoe hat viele hierher gehörende Salze, aber öfters aus Lösungen mit überschüssigem RCl, erhalten; bei Sulfinen habe ich nur das Trimethylsulfinisalz aus der Lösung bekommen, aber Salze dieser Type entstehen wahrscheinlich ganz allgemein als Endproduct bei der Einwirkung von Aether, Alkohol u. s. f. auf Salze höherer Typen, wiewohl ich solche nur in wenigen Fällen rein dargestellt und analysirt habe.

$\text{RCl} + 2\text{HgCl}_2$. Ziemlich allgemeiner, am besten aus wässrigen Lösungen berechneter Menge der Componenten darstellbarer Typus.

$\text{RCl} + 3\text{HgCl}_2$. Seltener, als vorgebender zu gewinnen.

¹⁾ Ein grosser Theil der Abschnitte über Quecksilberchloriddoppelsalze der Sulfin- und der Thetin-Chloride sind schon in »Öfversigt af k. Vetenskaps-Akademiens förhandlingar 1896, S. 447, publicirt.

$\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$. Beinahe völlig allgemeiner Typus. Die Salze, oftmals ziemlich rein aus Lösungen berechneter Mengen auskrystallisierend, sind immer am sichersten in folgender Weise rein zu gewinnen: ein Salz von niedrigerem Typus wird mit berechneter Menge Quecksilberchlorid durch Erwärmen in einer nicht allzu grossen Menge bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Sublimatlösung vollständig gelöst; die Lösung durch ein erwärmtes Filter in eine gleiche Sublimatlösung, die in manchen Fällen durch Kühlung verhindert wird, sich sehr über Raumtemperatur zu erwärmen, filtrirt. Den Niederschlag nimmt man alsbald auf ein Filter und presst schleunigst und vollständig aus.

Salze noch höherer Typen können, wie es scheint, nicht dargestellt werden. Sulfine, die ein zweiwerthiges Schwefelatom enthalten, geben Salze, die von obigen Typen abweichen, weil 1 Mol. Quecksilberchlorid beim Schwefel gebunden wird.

Wenn mehrere Analysen desselben Salzes mitgetheilt werden, sind fast immer Substanzen von verschiedenen Darstellungen verwendet.

Trimethylsulfinverbindungen.

$2(\text{CH}_3)_3\text{SCl} + \text{HgCl}_2$ krystallisirt in grossen, wohl ausgebildeten Prismen, die bei $202-203^\circ$ schmelzen (Analyse 1). Dasselbe Salz vom Schmp. 204° wurde als amorpher Niederschlag erhalten, wenn zur concentrirten weingeistigen Lösung von $(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$ alkoholisches Quecksilberchlorid gesetzt wurde. (Analyse 2.)

Ber. Hg 40.32. Gef. Hg 40.03, 40.56.

$(\text{CH}_3)_3\text{SCl} + \text{HgCl}_2$. Entsteht beim Vermischen von Lösungen berechneter Mengen der Componenten und krystallisirt aus warmem Wasser in langen, feinen Nadeln aus (Analyse 1 und 2). Wie immer als Endproduct der Einwirkung von Aether u. s. f. (Analyse 3) erhältlich: entsteht auch beim Umkrystallisiren höherer Salze aus Salzsäure. Es schmilzt unter Zersetzung bei 193° .

Ber. Hg 52.22. Gef. Hg 52.23, 52.25, 52.18.

$(\text{CH}_3)_3\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$. Am besten aus Lösungen theoretischer Mengen, noch fast rein aus einer Lösung $1\text{RCl} : 4\text{HgCl}_2$ erhältlich. Es krystallisirt in langen Nadeln vom Schmp. 128° .

Ber. Hg 61.16. Gef. Hg 61.24, 61.33.

Ein Salz von einem Typus zwischen 2 und 6HgCl_2 kann hier ebenso wenig wie bei den meisten untersuchten Sulfinen dargestellt werden.

$(\text{CH}_3)_3\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Weisses Krystallpulver vom Schmp. 174° .

Ber. Hg 69.04. Gef. Hg 69.11, 68.93.

Dimethyläthylsulfverbindungen.

$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl} + \text{HgCl}_2$. Wie alle folgenden Salze dieser Type durch Behandlung höherer Salze mit Aether gewonnen. Schmp. (völlig rein) 117—119°.

Ber. Hg 50.38. Gef. Hg 50.34.

$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$ (Schmp. 118—119°, bei meinem Thermometer 119—120.5°) und $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$ (Schmp. 200°) sind schon von Klinger und Maassen (Ann. d. Chem. 243) beschrieben worden.

Methyldiäthylsulfverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl} + \text{HgCl}_2$. Eine Probe sinterte bei 64°, war erst bei 73° völlig geschmolzen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}$ (Schmp. 98—99°) und $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$ (Schmp. 203°) sind von Klinger und Maassen dargestellt.

Triäthylsulfverbindungen.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} + \text{HgCl}_2$ schmilzt bei 82° zur trüben Flüssigkeit.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$. Krystallisiert aus einer Lösung theoretischer Mengen in langen, platten Prismen oder Blättern vom Schmp. 126—127° aus. Das Salz mit 2HgCl_2 ist auch hier wie bei den meisten Sulfen aus einer Lösung $1\text{RCI} : 1\text{HgCl}_2$ erhältlich. Aus Salzsäure unverändert umkrystallisierbar.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.50, 57.49.

Durch mehrere, hier nicht näher zu beschreibende Versuche habe ich hier, wie bei den meisten anderen Sulfen constatirt, dass Salze zwischen dem mit 2 und dem mit 6HgCl_2 nicht existiren. Das von Dehn (Ann. d. Chem. Suppl. 93) auf Grund einer schlecht stimmenden Analyse angegebene Salz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} + 4\text{HgCl}_2$ existirt nicht.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Schmp. 189—190°.

Ber. Hg 67.41, Cl 25.92.

Gef. » 67.38, » 25.91.

Methyläthylisopropylsulfverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$, krystallisiert in langen Prismen vom Schmp. 88.5°.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.68.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Zersetzt sich bei 208°.

Ber. Hg 67.41. Gef. Hg 67.55, 67.46.

Methyläthylnormalpropylsulfverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$, krystallisiert in vierseitigen schiefwinkligen Tafeln vom Schmp. 72—73°.

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.11.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Schmp. 169°.

Ber. Hg 67.41. Gef. Hg 67.35.

Methyläthylisobutylverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SCl} + \text{HgCl}_2$. Schmp. 50—51°.

Ber. Hg 45.56. Gef. Hg 45.69, 45.68.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$. Siehe weiter unten. Nicht aus wässriger Lösung erhalten.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SCl} + 3\text{HgCl}_2$. Beständig unter ungefähr denselben Bedingungen, unter denen sonst der Typus $\text{RCl} + 2\text{HgCl}_2$ gebildet wird. Fällt leicht ölig aus; wird am besten dadurch rein erhalten, dass es in heissem Wasser gelöst und in kaltes hineinfiltrirt wird. Es fällt in feinen, voluminösen, völlig homogenen Nadeln aus. Beim Erhitzen schmelzen die am Rohre haftenden Partikelchen schon bei 77°, die totale Schmelzung ist erst bei viel höherer Temperatur eingetreten; ein gleiches Verhalten tritt oftmals bei Salzen höherer Typen, meist von Sulfinen mit complicirteren Radicalen, ein und beruht wahrscheinlich auf Zerfallen des Salzes in niedrigeres Salz und Quecksilberchlorid.

Ber. Hg 61.16. Gef. Hg 61.36, 61.27.

Das Salz ist aus Salzsäure unzersetzt umkrystallisirbar.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9)\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Das Schmelzen fängt bei ca. 147° an.

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.94, 67.05.

Methyläthylamylsulfinverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$. Erstarrendes Oel oder lange, haarfeine Nadeln vom Schmp. 83°.

Ber. Hg 55.25. Gef. Hg 55.29.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$. Wegen Schwierigkeiten bei der Darstellung nicht völlig rein erhalten. Salze zwischenliegender Typen sind auch hier, wie aus dem unten besprochenen Verhalten zu Aether hervorgeht, nicht existenzfähig

Ber. Hg 66.37 (für 5 HgCl_2 65.06).

Gef. » 65.45.

Methyldiamylsulfinverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$. Dieses Salz wurde sowohl aus Lösungen theoretischer Mengen (Analyse 1), wie bei Darstellung des Quecksilber-reichsten Salzes (Analyse 2) als voluminöse Krystallmasse vom Schmp. 68—70° erhalten.

Ber. Hg 52.22. Gef. Hg 52.28, 52.82.

Es ist dies das einzige untersuchte Sulfinchlorid, das kein Salz vom Typus $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ giebt.

Methyläthylhexylsulfinverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{SCl} + 3\text{HgCl}_2$. Lange Nadeln, die bei 79—80° zur schwach, bei weiterem Erwärmen immer stärker getrübbten Flüssigkeit schmelzen.

Ber. Hg 59.46. Gef. Hg 59.59.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_{13})\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$. Auch dieses ist nicht völlig rein erhalten.

Ber. Hg 65.85. Gef. Hg 65.03.

Methyldiisobutylsulfilverbindungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}\text{Cl} + 2\text{HgCl}_2$. Schwerlösliche, lange Nadeln vom Schmp. 103° .

Ber. Hg 54.20. Gef. Hg 54.36.

$\text{CH}_3(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$, schmilzt zum Theil bei ca. 127° .

Ber. Hg 65.85. Gef. Hg 65.85.

Von den beiden folgenden Sulfinen sind nur die höchsten Salze dargestellt.

$\text{CH}_3(\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2)_2\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$. Das Schmelzen fängt bei 121° an.

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.75.

$\text{CH}_3\left(\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3\end{smallmatrix}\right)>\text{CH})_2\text{S}\text{Cl} + 6\text{HgCl}_2$. Schmp. 197° .

Ber. Hg 66.89. Gef. Hg 66.56.

Dieses Salz krystallisirt auch aus einer Lösung $1\text{RCl}:2\text{HgCl}_2$, was im Verein mit dem unten zu besprechenden Verhalten zu Aether zeigt, dass nur Salze mit 1 und mit 6 HgCl_2 , aber keine dazwischenliegenden existiren.

Diäthylendisulfidmethylsulfilverbindungen.

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}_2\text{Cl} + \text{HgCl}_2$ wird von Masson (diese Berichte 19) beschrieben; zweifelsohne braucht man für dessen Darstellung einen Ueberschuss des Sulfinchlorids.

$\text{HgCl}_2 + \text{SC}_4\text{H}_9\text{S}<\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix} + 2\text{HgCl}_2$. Immer beim Versetzen einer Sulfinchloridlösung mit verdünnter Sublimatlösung in nicht zu unerheblicher Menge erhalten; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, worin es nur sehr schwer löslich ist, in glänzenden Schüppchen erhältlich. Schmp. ca. 198° . Diese und die folgenden Verbindungen, die ein Quecksilberchlorid an Schwefel gebunden haben, lösen sich im Gegensatz zu allen anderen, hier beschriebenen Salzen nur langsam in einem grossen Ueberschuss heisser Salzsäure auf.

Ber. Hg 61.04. Gef. Hg 61.25, 61.20, 61.01.

$\text{HgCl}_2 + \text{SC}_4\text{H}_9\text{S}<\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix} + 6\text{HgCl}_2$. Wegen der schwierigen Darstellung nicht völlig rein erhalten.

Ber. Hg 67.73 (für $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ 66.81). Gef. Hg 67.27.

Oxydiäthylendisulfidmethylsulfilverbindungen.

$\text{OSC}_4\text{H}_9\text{S}<\begin{smallmatrix}\text{CH}_3 \\ \text{Cl}\end{smallmatrix} + 2\text{HgCl}_2$.

Ber. Hg 54.94. Gef. Hg 55.02.

$\text{OSC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 6\text{HgCl}_2$. Zersetzt sich bei 230°.

Ber. Hg 66.23, Cl 25.48.

Gef. » 66.41, 66.43, » 25.49.

Vom Diäthylendisulfidäthylsulfon beschreibt Mansfeld (diese Berichte 19) nur das Salz $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{SCl} + 2\text{HgCl}_2$.

Hexamethyltriamidotriphenylsulfon giebt nach Michaelis und Godchaux (diese Berichte 24) das Salz $[(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4]_3\text{SCl} + \text{HgCl}_2$.

Quecksilberbromiddoppelsalze der Sulfine.

Um zu erfahren, ob auch Bromverbindungen von dem Typus mit 6 Mol. Quecksilberhaloid existiren, habe ich das höchste Doppelsalz des Triäthylsulfubromides dargestellt.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SBr} + 6\text{HgBr}_2$. Schmp. 169°.

Ber. Hg 50.87. Gef. Hg 51.28.

Quecksilberjodiddoppelsalze habe ich nicht untersucht. Dehn beschreibt das Salz $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ} + \text{HgJ}_2$, Patein die Salze $(\text{CH}_3)_3\text{SJ} + \text{HgJ}_2$, $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SJ} + \text{HgJ}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SJ} + \text{HgJ}_2$, $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SJ} + \text{HgJ}_2 + \text{HgCl}_2$. (Von Cäsium und Ammonium, Tetramethylammonium und Tetraäthylammonium sind Salze der etwas höheren Type $2\text{RJ} + 3\text{HgJ}_2$ beschrieben.)

Quecksilbercyaniddoppelsalze der Sulfine.

In der Literatur sind, so weit ich gefunden, keine Doppelsalze höherer Typen als $\text{RCN} + \text{Hg}(\text{CN})_2$ beschrieben. Dagegen liefern die Sulfincyanide Salze von dem Typus $\text{RCN} + 2\text{Hg}(\text{CN})_2$. Noch höhere darzustellen, ist mir in keiner Weise gelungen.

$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}.\text{CN} + 2\text{Hg}(\text{CN})_2$ wurde aus Lösungen von $1\text{RCN}:1$ oder $2\text{Hg}(\text{CN})_2$ als leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 133—136° erhalten. Es giebt leicht übersättigte Lösungen.

Ber. Hg 63.00. Gef. Hg 63.11, 62.97.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{S}.\text{CN} + 2\text{Hg}(\text{CN})_2$. Es wird aus Lösungen von $1\text{RCN}:1$ oder $2\text{Hg}(\text{CN})_2$ als lange, feine Nadeln, die bei 158° schmelzen, erhalten, ist in Wasser und warmem Alkohol, aus welchem es beim Erkalten unverändert ausfällt, leicht löslich.

Ber. Hg 61.63. Gef. Hg 61.77, 61.64.

Aus Lösungen 1:3, 4 oder 5 krystallisiren Körper aus, die bei ca. 158—160° zu trüben Flüssigkeiten schmelzen, wachsenden Quecksilbergehalt haben und unzweifelhaft Mischungen von letztgenanntem Salze mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ sind. Als in der für Quecksilberchloriddoppelsalze gewöhnlichen Weise ein Salz mit $6\text{Hg}(\text{CN})_2$ darzustellen versucht wurde, krystallisirte beim Erkalten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ aus. (Ber. 79.37, gef. 79.40 pCt. Hg.)

Als das Salz $(C_2H_5)_3S \cdot CN + 2Hg(CN)_2$ mit $4HgCl_2$ versetzt wurde, krystallisirte ein Salz vom Schmp. 120° und 58.25 pCt. Hg, wahrscheinlich unreines $(C_2H_5)_3S \cdot Cl + 2HgCl_2$, aus.

$(C_2H_5)_3S \cdot Cl + 2Hg(CN)_2$. Aus ziemlich concentrirter Lösung krystallisirte $Hg(CN)_2$ (79.21 pCt. Hg) aus; aber eine beinahe syrupsdicke Lösung erstarrte beim Umrühren plötzlich zu einer dicken Masse des Doppelsalzes, das aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. $100-101^\circ$ auskrystallisirte.

Ber. Hg 60.79, N 8.54.

Gef. » 60.77, » 8.68.

Aus stark concentrirter Lösung von $1(C_2H_5)_3S \cdot Cl : 1Hg(CN)_2$ bekam ich dasselbe Salz (60.05 pCt. Hg). Ein quecksilberreicheres Salz ist nicht zu erhalten.

Hier mag auch das höchste Doppelcyanid des Tetraäthylammoniums erwähnt werden.

$(C_2H_5)_4N \cdot CN + 2Hg(CN)_2$. Undeutliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle von sehr hohem Schmelzpunkt.

Ber. Hg 60.60. Gef. Hg 60.75.

Auch hier wurde bei Versuchen zur Darstellung eines Salzes mit $6Hg(CN)_2$ nur reines $Hg(CN)_2$ (79.54 pCt. Hg) in nahezu theoretischer Menge erhalten.

Quecksilberchloriddoppelsalze der Thetinchloride.

Salze von zwei Typen sind erhalten worden, nämlich $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ Cl \end{smallmatrix}$

+ $6HgCl_2$ (sauer) und $R_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO_2 \cdot HgCl \\ Cl \end{smallmatrix}$ + $2HgCl_2$ (neutral).

Diese werden gewöhnlich aus neutralen Lösungen erhalten, jene wenn die sauer reagirenden Lösungen der Thetinchloride mit $HgCl_2$ (auch weniger als berechnet) versetzt werden. Nur wenn sehr wenig $HgCl_2$ zugesetzt wird, erhält man Verbindungen von niedrigeren Typen, die schwer rein zu erhalten sind und nicht genauer untersucht wurden. Die Salze mit $6HgCl_2$ sind in Gegensatz zu den entsprechenden Sulfinsalzen (die auch in verdünnter Salzsäure leicht löslich sind) in Wasser leicht löslich. Zwei der untersuchten Thetine geben auch in sauer reagirender Lösung neutrales Salz.

Dimethylthetinverbindungen.

$(CH_3)_2S < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO_2H \\ Cl \end{smallmatrix}$ + $6HgCl_2$. Die Formel, die ich, durch den

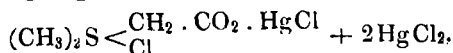
Verbindungstypus des Diäthylendisulfidthetins irre geführt, früher (l. c.) aufgestellt habe, ist zu verwerfen. Bei Darstellung des höchsten $HgCl_2$ -Doppelsalzes, aus Lösungen theoretischer Mengen wie aus solchen von $R \cdot Cl : 3HgCl_2$, erhält man es immer rein; aus den letzten Mutter-

laugen letztgenannter Lösung krystallisiren mit den Rhomboëdern dieses Salzes auch lange Nadeln des Salzes $(\text{CH}_3)_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{HgCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ + 2HgCl_2 (Schmp. 130° ; 64.64 pCt. Hg).

Ber. Hg 67.34, Cl 25.87.

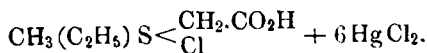
Gef. » 67.44, 67.38, 67.35, » 25.91.

Es wird von Alkohol zersetzt (unter Aether ballt es sich zusammen), aber es kann kein reines Product erhalten werden, wahrscheinlich weil das Quecksilberchlorid die Carboxylgruppe unter Salz- bildung angreift.

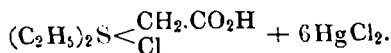


Die Verbindung $(\text{CH}_3)_2\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ + 6HgCl_2 reagirt sauer, löst Metallecarbonate u. s. f., aber weder so, noch durch Versetzen der Salze des Thetinchlorides mit Sublimat können entsprechende Salze dargestellt werden, sondern man erhält immer eine Verbindung von oben angegebener Zusammensetzung, welche auch beim Vermischen von Thetinlösung mit Sublimat entsteht. Es kann nicht mehr Quecksilberchlorid addiren. Schmp. 128° .

Ber. Hg 64.31. Gef. Hg 64.42.

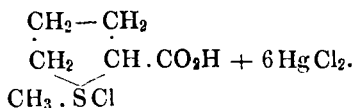


Ber. Hg 66.82. Gef. Hg 66.96.



Ber. Hg 66.26. Gef. Hg 65.90, 66.18.

Aus neutraler Lösung krystallisirt ein Salz aus, das wohl dem Diäthylthetinsalze analog ist, aber nicht analysenrein erhalten wurde.

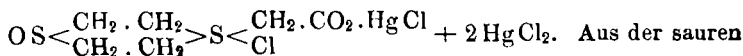


Ber. Hg 66.37. Gef. Hg 66.35.

$\text{HgCl}_2 + \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{HgCl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 2\text{HgCl}_2$. Weisser Niederschlag oder dicke, wohlausgebildete Krystalle; diese Verbindung wird aus den verschiedenartigsten, neutralen und sauren Lösungen erhalten. Schmp. 180° .

Ber. Hg 63.39, Cl 22.50.

Gef. » 63.23, 63.47, » 22.41.



Aus der sauren Lösung des Chlorides erhalten; es hält vielleicht $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser.

Schmelzpunkt wasserfrei 162°. Zur Analyse wurde exsiccatorrockne Substanz verwendet.

Ber. Hg 59.58. Gef. Hg 59.67.

Die Neigung der Thetinchloride, Quecksilberchlorid-Doppelsalze der höchsten Type zu geben, hat manche Versuche zur Darstellung von Doppelsalzen von Thetin-Chloriden, -Cyaniden, -Rhodaniden oder deren Kaliumsalzen mit $\text{Hg}(\text{CN})_2$ oder $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ veranlasst, aber immer ohne Erfolg. Als eine Lösung von Dimethylthetin mit 1 Mol. Chlorkalium oder Cyankalium und 6 Mol. Cyanquecksilber versetzt wurde, fiel reines Quecksilbercyanid aus. Als Thetin und 1 Mol. Rhodankalium mit Quecksilberrhodanid gekocht wurden, krystallisirte das Salz $\text{KSCN} + \text{Hg}(\text{SCN})_2$ aus (gef. Hg 48.74, K 9.03; ber. Hg 48.43, K 9.44). Als Thetinchlorid und 6 Mol. Quecksilbercyanid im Exsiccator in Blausäure-Atmosphäre verdunsteten, wurde Quecksilbercyanid erhalten. Als Thetinchlorid mit Quecksilberrhodanid in Salzsäure oder Thetinhodanid mit Quecksilberrhodanid in Rhodanwasserstoffsäure versetzt wurden, erstarrten die sehr concentrirten Lösungen zu Massen, die nicht gereinigt werden konnten.

Ueber die von Topsoe untersuchten Doppelsalze der Ammoniakbasen mag Folgendes bemerkt werden. Dem höchsten Typus giebt Topsoe die Formel $\text{RCl} + 5\text{HgCl}_2$. Doch ist er sehr unentschlossen, ob nicht die Formel $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ vorzuziehen sei, da die Analysen ebenso wohl auf diese wie auf jene Formel hindeuten. Er hat die Verbindungen durch Abkühlen heisser Lösungen, die meistens weniger, als die berechnete Menge Quecksilberchlorid enthielten, dargestellt; da dabei oft freies Quecksilberchlorid sich abschied, hat er den grösseren Quecksilbergehalt der Anwesenheit von freiem Quecksilberchlorid zugeschrieben. Es kann aber jetzt gar kein Zweifel obwalten, dass die Formel $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ ist. Bei den Sulfinen, wo das Augenmerk auf möglichste Reindarstellung der höchsten Type gerichtet war, lassen schon die in den überaus meisten Fällen scharf stimmenden Analysen keinen Zweifel über die Zusammensetzung zu, die zum Ueberflusse durch die später zu besprechenden Versuche über das Verhalten zu Aether noch mehr bestätigt wird. Dass die höchsten Ammoniumsalze auch demselben Typus zugehören, ist schon von vornherein sehr wahrscheinlich und wird durch die Isomorphie aller hierher gehörigen Salze mit allen Sulfin- und Thetin-Salzen, $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$, bestätigt.

Beim Durchlesen von Topsoe's Analysen und Darstellungsmethoden ergibt sich, dass die Werthe für das höchste Salz des Tetraäthylammoniums für die Formel $\text{RCl} + 5\text{HgCl}_2$ die grösste Beweiskraft haben; ich habe daher dieses nach der früher beschriebenen Darstellungsmethode des höchsten Quecksilber-Doppelsalzes auf's Neue dargestellt.

$(C_2H_5)_4NCl + 6HgCl_2$. (Analyse des Chloroplatinats: ber. 29.09 pCt. Pt, gef. 29.31 pCt.)

Das höchste Quecksilberchlorid-Salz war ein weisses Pulver, das bei 220—225° schmolz.

Ber. Hg 67.00 [für $RCl + 5HgCl_2$ 65.79 pCt.].

Gef. » 67.27, 67.18, 66.83.

Auch das höchste Diäthylaminsalz wurde analysirt.

$(C_2H_5)_2H_2NCl + 6HgCl_2$.

Ber. Hg 69.16. Gef. Hg 68.89.

Topsoe hat 12 Ammoniakbasen (MeH_3 , Me_2H_2 , Me_3H , Me_4 , AeH_3 , Ae_2H_2 , Ae_3H , Ae_4 , $MeAe_3$, Me_2Ae_2 , Me_3Ae und PrH_3) untersucht; bei acht ist ein Salz dieser Type dargestellt, bei zweien ($MeAe_3$ und Me_3Ae) ist die Darstellung nicht versucht, nur bei zweien (MeH_3 und Me_2H_2) scheint der Typus nicht zu existiren (wofür indess Topsoe's Darstellungsmethode keine scharfe Garantie giebt).

Von der Type $RCl + 3HgCl_2$ beschreibt er das Tetraäthylammoniumsalz und das Diäthylaminsalz, welch' letzteres in zwei dimorphen (oder isomeren?) Formen auftritt. (Durch einen Rechenfehler ist für die zwei Diäthylaminsalze die Formel $2RCl + 5HgCl_2$ aufgestellt.)

Von der Type $2RCl + 5HgCl_2$ beschreibt er das Dimethylaminsalz und erwähnt ein Tetraäthylammoniumsalz, dessen Existenz als zweifelhaft dargestellt wird und das auch ich vergebens gesucht habe). Das Dimethylaminsalz gab scharf stimmende Quecksilberwerthe, auf 1 pCt. fehlerhafte Chlorwerthe und kann wohl ohne erneute Untersuchung nicht allein die Existenz dieses Typus beweisen.

Salze der Type $RCl + 2HgCl_2$ sind nur bei Ae_4NCl und Ae_2H_2NCl nicht dargestellt worden; beim letzteren habe ich nachweisen können, dass das Salz nicht existenzfähig ist (siehe unten).

Von der Type $4RCl + 5HgCl_2$ wird ein $MeAe_3NCl$ -Salz beschrieben, dessen Analyse gut stimmende Werthe giebt. Doch giebt die Darstellungsmethode keine Garantie der Reinheit dieses allein-stehenden Salzes, und die Existenz der Type ist wohl noch nicht über allem Zweifel erhaben.

Die Darstellung von Salzen $RCl + HgCl_2$ ist Topsoe nur bei 7 Ammoniakbasen gelungen, doch ist es wohl glaublich, dass auch hier die Type sich als allgemeines Endproduct der Einwirkung von Aether auf Salze höherer Typen darstellen dürfte.

Von der Type $2RCl + HgCl_2$ hat Topsoe 11 Salze dargestellt. Sämmtliche von Topsoe dargestellten Salze sind krystallwasserfrei.

Hier mag die Erwähnung eines Aminsalzes einer früher nicht bekannten Type Platz finden:

$C_2H_5 \left(\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \right) (C_6H_5)HN \cdot Cl + 4HgCl_2$. Aethylisopropylanilin (Sdp. ca. 220° , spec. Gew. 0.9343 bei 15° ; das in schönen rothen, sich bei 186° zersetzenden Krystallen anschliessende Chloroplatinat gab 26.48 anstatt 26.47 pCt. Pt) wurde in Salzsäure gelöst, in niedriges Quecksilberchloridsalz (ein Gemisch) verwandelt und dann auf das höchste Doppelsalz verarbeitet. Es fiel in feinen, voluminösen, bei $137-140^\circ$ schmelzenden Nadeln aus.

Ber. Hg 62.36, Cl 24.90.

Gef. » 62.67, 62.54, » 24.75.

Wie das Verhalten zu Aether beweist, ist das nächste Salz $RCl + HgCl_2$. Ich finde in der Literatur nur ein einziges Quecksilberchloriddoppelsalz eines Anilins, nämlich $2C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 \cdot HCl + HgCl_2$ erwähnt. Vielleicht wird eine ausgedehntere Untersuchung der Type $RCl + 4HgCl_2$ eine grössere Bedeutung als Grenztype bei dieser Körperklasse zuweisen.

Von den 13 Aminen und 14 Sulfinen, die Topsøe und ich untersucht haben, gaben mehrere Salze $RCl + HgCl_2$ aus Wasserlösung, und diese Type ist wahrscheinlich immer existenzfähig. Der Typus $RCl + 2HgCl_2$ ist äusserst häufig vertreten, doch in 5–6 Fällen nicht beobachtet und wenigstens in 3 davon sicherlich nicht existenzfähig. Je ein Salz $4RCl + 5HgCl_2$ und $2RCl + 5HgCl_2$ sind beschrieben, 4 Salze (von denen eines in 2 Modificationen) $RCl + 3HgCl_2$, ein Salz der Formel $RCl + 4HgCl_2$, zwei Salze der Formel $RCl + 6HgCl_2$; höhere sind nicht bekannt (Sulfine mit zweierthigem Schwefel sind nicht mitgerechnet). Der letzte Typus spielt auch bei den Thetinen eine hervorragende Rolle.

Höhere Doppelsalze organischer Basen sind übrigens von Klingenstein und Baumann (diese Berichte 1896, 1173–1180) beschrieben, nämlich $C_6H_{10}N_2 \cdot HCl + 5HgCl_2$ (Aethylglyoxalidin), $C_6H_{12}N_2 \cdot HCl + 5HgCl_2$ (Propylglyoxalidin) und $C_5H_{10}N_2 \cdot HCl + 6HgCl_2$ (Dimethylglyoxalidin). Es bleibt nicht ausgeschlossen, dass bei geeigneter Darstellungsmethode sich alle als dem Typus $RCl + 6HgCl_2$ zugehörend erweisen werden.

Die von Wells, Wheeler, Penfield und Anderen beschriebenen höheren Typen von Quecksilberchloriddoppelsalzen der Alkalien sind: $RCl + HgCl_2$ [sehr viele, oftmals krystallwasserhaltige, hierher gehörige Salze, auch eine grosse Menge mit anderen zweiatomigen Metallen, sind beschrieben. Es ist dies der höchste Typus des Natriums], $2RCl + 3HgCl_2$ [Cs- und NH_4 -Salze, letzteres krystallwasserhaltig. Dieser Typus ist nicht bei den organischen Basen bekannt], $RCl + 2HgCl_2$ [K- (krystallwasserhaltig), Rb-, Cs-Salze, der höchste Typus des Kaliums und Rubidiums. Blei liefert analoge Salze; auch ein NH_4 -Salz ist beschrieben], $2RCl + 9HgCl_2$ (vielleicht 1:5) ist des Am-

moniums, $\text{RCl} + 5 \text{HgCl}_2$ (nicht isomorph mit den Salzen der Reihe $\text{RCl} + 6 \text{HgCl}_2$) des Cäsiums höchste Salztype.

Krystallographisches. Topsoe hat alle von ihm dargestellten Salze einer krystallographischen Untersuchung unterzogen; von den niedrigeren Typen bemerke ich nur, dass sie nicht mit dem höchsten Typus isomorph sind, was bei den bekannten Verhältnissen der Superjodide nicht ausgeschlossen erschien. So z. B. sind die Salze $\text{RCl} + 3 \text{HgCl}_2$ alle drei monoklin.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhältniss, dass alle Salze $\text{RCl} + 6 \text{HgCl}_2$ isomorph sind, mag R ein Amin-, ein Ammonium-, ein Sulfin- oder ein Thetin-Radical sein. Sie krystallisiren sämmtlich in rhomboëdrischen Formen mit dem Winkel des Grundrhomboëders, zwischen $86^\circ 2'$ (Me_3NH) und $81^\circ 11'$ (Ae_3S) schwankend. Indem ich betreffs der Salze der Ammoniake auf Topsoe's Abhandlung hinweise, will ich von denen der Schwefelbasen nur Folgendes mittheilen.

Die Sulfinsalze $\text{RCl} + 6 \text{HgCl}_2$ wurden in kleinen, dicken Krystallen mit vortrefflich spiegelnden Flächen erhalten, wenn eine kochend heisse, ziemlich concentrirte Lösung sehr langsam erkaltete. Sie haben folgende Flächen: R, 2R, $\frac{1}{2}\text{R}$, Basis und verwendetes Prisma (untergeordnet als zickzackförmiges Band; in einem Falle $[\text{OSC}_4\text{H}_5\text{S} < \text{CH}_3/\text{Cl} + 6 \text{HgCl}_2]$ ist die Zone nicht messbar).

Ich führe hier nur den Winkel des Grundrhomboëders an.

$(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$	$+ 6 \text{HgCl}_2$	$83^\circ 5'$
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl}$	»	$82^\circ 50'$
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}$	»	$82^\circ 47'$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl}$	»	$81^\circ 11'$
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3 > \text{CH})\text{SCl}$	»	$83^\circ 3'$
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)\text{SCl}$	»	82°
$\text{OSC}_4\text{H}_5\text{S} < \text{CH}_3/\text{Cl}$	»	$85^\circ 23'$

Vier Salze (Me_3 , Me_2Ae , MeAe_2 , MeAePr) waren von fast identischer Form; die Schmelzpunkte der gemessenen Krystalle bewiesen jedoch das Vörliegen der verschiedenen Salze und zugleich die Reinheit derselben.

Die Thetinsalze $\text{RCl} + 6 \text{HgCl}_2$ wurden durch langsames Verdunsten der Lösung als schöne, nach der Hauptachse gestreckte Krystalle mit nur Grundrhomboëder und verwendetem Prisma erhalten.

$(\text{CH}_3)_2\text{S} < \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}/\text{Cl}$	$+ 6 \text{HgCl}_2$	85°
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S} < \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}/\text{Cl}$	»	$83^\circ 49'$
$\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 > \text{S} < \text{CH}_3/\text{Cl}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$	»	$83^\circ 6'$

CO_2H

Verhalten der Quecksilberchloriddoppelsalze gegen Aether.

Wenn ein Doppelsalz von höherem Typus als 1:1 mit einem organischen Lösungsmittel für Quecksilberchlorid geschüttelt wird, worin die Doppelsalze unlöslich sind, giebt es Quecksilberchlorid an das Lösungsmittel ab. Völlig reiner Aether löst bekanntlich kaum Quecksilberchlorid, aber sehr geringe Zusätze von Wasser oder Alkohol erhöhen sehr das Lösungsvermögen. Man muss daher bei den Versuchen mit demselben Salze durchaus denselben Aether verwenden und das Salz muss völlig trocken sein. Die Temperatur muss auch constant sein, doch haben Schwankungen bis zu $\frac{1}{2}$ Grad keinen nennenswerthen Einfluss. Wenn man unter solchen Verhältnissen ein Doppelsalz mit Aether in wohl verschlossenen Kölbchen schüttelt, mit einer Pipette eine Probe abhebt (in Folgendem immer 5 ccm) und in einem kleinen Becherglase auf gelinde erhitztem Wasserbade verdunstet, wobei, wenn dem Verspritzen vorgebeugt wird, keine bestimm-
baren Mengen Quecksilberchlorid weggehen, so ergibt sich, dass nach gewisser, gewöhnlich nicht sehr bedeutender Zeit der Aether immer eine constante, nicht zu vermehrende, für jedes individuelle Salz charakteristische Concentration des gelösten Quecksilberchlorids angenommen hat. Analyse auf Quecksilberchlorid aus dem Salze $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl} + 6\text{HgCl}_2$, durch Aether gelöst:

Ber. Hg 73.80. Gef. Hg 73.70.

Die Verhältnisse sind also analog mit denen bei der Dissociation eines krystallwasserhaltigen Salzes, der constanten Dissociationstension entspricht die constante Concentration des gelösten Quecksilberchlorids, und wie dieser Process geht auch jener stufenweise vor sich. Wenn immer mehr Aether zur zuerst erhaltenen Lösung gesetzt wird, hält sich die Concentration des Quecksilberchlorids (annähernd) constant, bis eine gewisse (ganze) Zahl Moleküle Quecksilberchlorid abgegeben ist, dann sinkt sie der Verdünnung proportional, bis eine gewisse niedrigere Concentration erreicht ist, die sich dann eine Zeit lang constant erhält u. s. f. Die Dissociationstension eines krystallwasserhaltigen Salzes ist nur von der Temperatur abhängig, dagegen ist die Quecksilberchlorid-Concentration nicht nur mit der Temperatur, sondern natürlich auch mit dem Lösungsmittel veränderlich; ich nenne im Folgenden, in Ermangelung eines besseren Namens, die Menge in 5 ccm Aether gelöstes Quecksilberchlorid die Dissociationstension des Salzes gegen den Aether.

Ueber Natrium destillirter Aether löste bei 15° aus

$(\text{CH}_3)_3\text{SbCl} + 6\text{HgCl}_2$	$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SbCl} + 6\text{HgCl}_2$	HgCl_2
0.0087 (60.8 pCt.)	0.0448 (54.1 pCt.)	0.2106 (62.8 pCt.)

Der gewöhnlich angewendete chlorcalciumtrockne Aether löste

0.1788 (100 pCt.)	0.0828 (100 pCt.)	0.3361 (100 pCt.)
-------------------	-------------------	-------------------

Aether mit viel Wasser und Alkohol löste

0.3863 (216 pCt.)	0.1850 (223 pCt.)	1.1155 (332 pCt.)
-------------------	-------------------	-------------------

Gewöhnlicher Aether löste aus

	$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl} + 6\text{HgCl}_2$
bei ca. 14°	0.0437 (100 pCt.)	0.0558 (100 pCt.)
bei ca. 21°	0.0563 (129 »)	0.0711 (128 »)

Die Theorie verlangt, dass die Reaction reversibel sei; wenn ein Salz mit einer Sublimat-Aetherlösung von grösserer Concentration, als eine über dem nächst höheren Salze gesättigte, digerirt wird, so soll Quecksilberchlorid aus der Lösung in das feste Salz übergehen, bis die dem nächst höheren Salze entsprechende Concentration erreicht ist. Eine scharfe Verification dieses Satzes ist nicht vorgenommen worden; es mag nur bemerkt sein, dass für sicheres Gelingen obigen Processes man nicht aus Wasser krystallisirtes Salz anwenden darf, sondern am besten amorphes, das durch Zersetzung eines höheren Salzes durch Aether gewonnen ist. So z. B. als krystallisirtes Salz $\text{Me}_3\text{SCl} + \text{HgCl}_2$ mit ätherischer Sublimatlösung von der Concentration 0.138 geschüttelt wurde, war die Concentration nach 1½ Stunden auf 0.131 gesunken (also allzu langsam, als dass die Reaction die entgegengesetzten, schnell verlaufenden begrenzen könnte); dagegen als amorphes, aber längere Zeit aufbewahrtes Salz $\text{Me}_2\text{AeSCl} + \text{HgCl}_2$ mit Aether von der Concentration 0.268 geschüttelt wurde, war die Concentration nach 1 Stunde auf 0.163 gesunken.

Dieses Verhalten der Doppelsalze zu Aether giebt ein Mittel, den Verlauf ihrer Zersetzung näher zu verfolgen. Zwei Methoden sind angewendet worden. Theils wurde eine gewisse Menge Salz mit einer gemessenen Menge Aether geschüttelt und die in 5 ccm gelöste Menge Quecksilberchlorid bestimmt; dann wurde der Aether abgezogen und frischer zugesetzt u. s. f. Bei den nach dieser Methode ausgeführten Versuchen werden zwei Zahlen angeführt: die constante Concentration nach jedem neuen Aetherzusatz und die Totalmenge des nach jedem Versuche vom festen Salz in die Lösung übergegangenen Quecksilberchlorids. Theils verfuhr ich derart, dass der über dem Salze gesättigte Aether nicht völlig abgehoben wurde, sondern immer ein Theil zurückblieb; so kommt das Salz nur bei dem ersten Aetherzusatz mit reinem Aether zusammen. Oftmals, wenn nur sehr wenig des Salzes vorlag oder wenn vermuthet wurde, dass es sehr hohe Tension besässe, wurde anfangs etwas gesättigte Quecksilberchlorid-Lösung zugesetzt. Bei den nach dieser Methode vorgenommenen Versuchen werden drei Zahlen angeführt: 1. die nach

jedem Aetherzusatz gefundene constante Concentration, 2. die Menge Quecksilberchlorid, die als von jeden neu zugesetzten 5 ccm Aether aufgenommen angesehen werden darf; wenn z. B. 20 ccm die Concentration 0.0731 haben, dann 20 ccm frischer Aether zugesetzt werden und dann die Concentration 0.0707 ist; so ist die im Kölbchen anwesende Menge gelösten Quecksilberchlorids $8 \times 0.0707 = 0.5656$ g; wenn man davon die vor dem neuen Aetherzusatz vorhanden gewesene Menge $4 \times 0.0731 = 0.2924$ abzieht, so giebt der Rest 0.2734 durch 4 dividirt die Menge 0.0683, die man als von jeden neuen 5 ccm Aether aufgenommen ansehen darf. Diese Zahl wird nur angeführt, um zu zeigen, wie die Concentration (annähernd) proportional der Verdünnung sinkt, da sie (annähernd) Null wird. 3. Auch hier wird die Totalmenge des in Lösung gegangenen Quecksilberchlorids angeführt. Dagegen führe ich nicht die bei jedem Versuche zugesetzten und weggenommenen Mengen Aether an, Zahlen, die zwar für die Controllirung der Rechnung, aber nicht für das Verstehen der Resultate nothwendig sind und deren Anführung die Tabellen sehr compliciren würde.

Wenn nichts Anderes bemerkt ist, löste der Aether bei 15° 0.336 g Quecksilberchlorid.

$(C_2H_5)_3S Cl + 6HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2 = 15.2$ pCt.). 4 g Substanz wurden verwendet. Die Temperatur war 14°. Der Aether löste 0.286 g Quecksilberchlorid.

Concentration der Lösung	Totalmenge gelöstes $HgCl_2$
0.0559	0.2236
0.0557	0.4464
0.0556	1.0580
0.0572	1.6760
0.0520	2.2480
0.0054	2.4703?
0.0051	2.4907

Ber. für 4 $HgCl_2$ 2.4320 g $HgCl_2$. Das Salz giebt mit constanter Tension von 0.056 g Mol. $HgCl_2$ ab und geht in das Salz mit 2 $HgCl_2$ von der Tension 0.005 über. Aehnliche Resultate wurden auch mit der zweiten Methode gewonnen. Analyse des so gewonnenen Salzes mit 2 $HgCl_2$

Ber. Hg 57.47. Gef. Hg 57.49.

$CH_3(C_2H_5)_2S Cl + 6HgCl_2$ hat gegen denselben Aether bei 14° die Tension 0.044 und geht mit constanter Tension in das Salz mit 2 $HgCl_2$ von der Tension 0.0115 über.

$(CH_3)_2(C_2H_5)S Cl + 6HgCl_2$ (1 Mol. $HgCl_2 = 15.4$ pCt.) 3 g Temp. 15°.

Concentr.	HgCl ₂ gelöst von jedem neuen 5 ccm Aether	Totalmenge HgCl ₂
0.0838	0.0838	0.3352
0.0825	0.0815	0.6612
0.0820	0.0817	1.0697
0.0820	0.0820	1.4797
0.0735	0.0684	1.8217
0.0315	0.0062	1.8527
0.0227	0.0174?	1.9397
0.0162	0.0123	2.0012
0.0162	0.0162	2.0822

Ber. für 4 Mol. HgCl₂ 1.848 g HgCl₂. Das Salz mit 6 HgCl₂ geht mit der Tension 0.083 in das Salz mit 2 HgCl₂ von der Tension 0.016 über.

(CH₃)₃SCl + 6HgCl₂. Zu Folge der Langsamkeit, mit welcher die volle Sättigung eintritt, da wenigstens 2 Stunden erforderlich sind, während sonst immer $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden (annähernd) genug sind, sind die erhaltenen Serien nicht so gut und werden nicht angeführt. Die Werthe sind nicht constant, sondern sinken mit jedem neuen Aetherzusatz, doch nicht entfernt der Verdünnung proportional, bevor das Salz mit 2HgCl₂ erreicht ist. Dieses beruht nicht darauf, dass das Salz Feuchtigkeit enthielt, sondern zeigt sich immer, wenn man bei einer Versuchsreihe kürzere Zeit schüttelt, als bis der Gleichgewichtszustand eintritt. Bei 15° ist die Tension 0.179; es geht direct in das Salz mit 2HgCl₂ von der Tension 0.025 über.

Alle oben erwähnten Salze mit 2HgCl₂ gehen zuletzt in Salze mit 1HgCl₂ über; Analysen solcher Salze sind früher angeführt. Beim Trimethylsulfinsalz ist besonders nachgewiesen, dass die Tension constant bis zum Erreichen des Salzes mit 1HgCl₂ ist. Dieses giebt an Aether nur 0.0006 g Substanz ab. Es muss dahingestellt bleiben, ob diese Substanz Quecksilberchlorid (aus diesen oder minimalen Mengen höheren Salzes) oder vielleicht das Doppelsalz selbst ist.

CH₃(C₂H₅) $\left(\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} > \text{CH}\right)$ SCl + 6HgCl₂ verliert (Temp. ca. 14°, der Aether löste 0.286 g HgCl₂) mit Tension 0.037 4 Mol. HgCl₂ und geht in das Salz mit 2 HgCl₂ von der Tension 0.009 über. Das Salz war 1½ Jahre aufbewahrt worden (alle anderen sind frisch dargestellt); der erste Versuch ergab eine etwas (1 cgm) höhere Tension als die folgenden, was auf der Gegenwart etwas freien Quecksilberchlorids beruhen muss; das Salz hatte sich also freiwillig ein wenig zersetzt, woraus man ersieht, dass die Salze nicht nur gegen Flüssigkeiten, sondern auch gegen Luft eine Dissociationstension besitzen.

CH₃(C₂H₅)(C₅H₁₁)SCl + 6HgCl₂. Bei 18° zeigte es anfangs die Tension 0.2072, die allmählich sank; also war die volle Sättigung nicht eingetreten; kein neues Salz konnte vor dem mit 2 HgCl₂

(Tension 0.017) wahrgenommen werden. Salze mit niedrigerem (3-4 Mol.) Quecksilberchlorid-Gehalte, die aus Wasserlösung erhalten waren, zeigten die Tension des Salzes mit 6 HgCl₂, die bis zu derjenigen des Salzes mit 2 HgCl₂ sank, und waren also nur Gemische. Salz mit 2 HgCl₂ nahm aus beinahe gesättigter Quecksilberchloridlösung [schnell Quecksilberchlorid auf und ging in Salz mit 6 HgCl₂ (Tension 0.204) über; dagegen, wenn es mit einer Quecksilberchloridlösung von der Concentration 0.1976 geschüttelt wurde, sank die Concentration dieser Lösung nicht. Zwischen den Salzen mit 6 und 2 HgCl₂ existirt also kein anderes Salz.

CH₃(C₂H₅)(C₆H₁₃)SCl + 6 HgCl₂ ist nicht frei von niedrigerem Salze erhalten; die angewendete Substanz enthielt 65.03 Quecksilber entsprechend 5 1/3 Mol. Quecksilberchlorid (1 Mol. Quecksilberchlorid = 16.45 pCt.) 2 g. Temp. 15°.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl ₂
0.1028	0.1028	0.5140
0.0755	0.0482	0.7068
0.0628	0.0183	0.7435
0.0483	0.0396	—

Um in das Salz mit 3 HgCl₂ überzugehen, sollte es 0.7638 g HgCl₂ abgeben. Das Salz mit 6 HgCl₂ von der Tension 0.103 geht in das Salz mit 3 HgCl₂ (Tension 0.044) über. Die Zersetzung des letzteren kann nicht verfolgt werden, weil es sich bei der Behandlung mit Aether bald zu einer teigigen Masse zusammenballt.

CH₃(C₂H₅)($\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2$)SCl. Von diesem Sulfin sind aus Wasserlösung die Salze mit 6 und 3 HgCl₂ dargestellt, die beide von Aether zuletzt in das Salz mit 1 HgCl₂ übergeführt werden. Eine Untersuchung über die Tension der Salze gegen Aether habe ich leider noch nicht vornehmen können, nur ist gefunden worden, dass (nicht sicher völlig reines) Salz mit 6 HgCl₂ bei 17° die Tension 0.102 hat. Lange bevor ich die Tensionen der Quecksilberchlorid-Salze gegen Aether untersuchte, habe ich das Verhalten der Methyläthylisobutylsulfinisalze gegen Benzol (welches Quecksilberchlorid nur sehr wenig löst) untersucht. Wenn Salz mit 6 HgCl₂ lange mit oft erneutem Benzol behandelt wird, giebt es Quecksilberchlorid ab, bis die pulverförmige Masse plötzlich teigig wird und kaum mehr Quecksilberchlorid verliert. Auch beim Behandeln von Salzen mit Aether geschieht es oft, dass die Salzmasse pulverig bleibt, bis sie völlig in niederes Salz übergegangen ist, das bei weiterem Aetherzusatz fast sofort teigig wird (z. B. bei den Methyläthylamyl-, Methyläthylhexyl-, Methylindinormalpropyl-Sulfinen); zwei solche, bei verschiedenen Bereitungen erhaltene Salze wurden analysirt:

C₇H₁₇SCl + 2 HgCl₂. Ber. Hg 56.34. Gef. Hg 56.76, 56.51.

Das Salz mit 3 HgCl₂ wird von Benzol noch viel langsamer, als das Salz mit 6 HgCl₂ angegriffen; nach sehr anhaltender Behandlung hielt der noch pulverförmige Rückstand 53.6 pCt. Quecksilber. Diese Versuche beweisen zwar nicht so viel, machen es jedoch wahrscheinlich, dass hier ganz ähnliche Verhältnisse herrschen wie bei den vielen besprochenen Tetraäthylammoniumsalzen, bei denen Salz mit 6 HgCl₂ unmittelbar in Salz mit 2 HgCl₂ übergeht, das auch aus Salz mit 3 HgCl₂ gebildet wird, — vielleicht primär, wahrscheinlicher sekundär aus zuerst entstandenem Salz mit 1 HgCl₂.

$\text{CH}_3, \left[\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \right]_2 \text{SCl} + 6 \text{HgCl}_2$ (1 Mol. Quecksilberchlorid = 15.1 pCt.). 1.5 g. Temp. 17³/₄°.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl ₂
0.0399	0.0399	0.1600
0.0399	0.0399	0.2400
0.0382	0.0377	0.5040
0.0380	0.0379	0.7320
0.0362	0.0356	0.9456
0.0316	0.0252	1.0802
0.0142	0.0011	1.0848

Ber. für 4 Mol. HgCl₂ 0.9072, für 5 Mol. HgCl₂ 1.1340. (Das angewendete Salz mit 6 HgCl₂ enthielt etwas zu wenig Quecksilberchlorid.)

Bei einem zweiten Versuche wurde 0.5 g des Salzes angewendet.

0.0376	0.0376	0.3008
0.0380	0.0386	0.3394

Ber. für 4 HgCl₂ 0.3024 g, für 5 HgCl₂ 0.3780 g.

Das Salz mit 6 HgCl₂ geht also direct in das Salz mit 1 HgCl₂ über, ein Salz mit 2 HgCl₂ existirt nicht.

$\text{CH}_3, [\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2]_2 \text{SCl} + 6 \text{HgCl}_2$ hat bei 17³/₄° die Tension 0.1596.

$\text{CH}_3, \left[\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \right]_2 \text{SCl} + 6 \text{HgCl}_2$ (1 HgCl₂ = 14.7 pCt.). 3 g. 17³/₄°.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl ₂
0.1806	—	0.2388
0.1818	—	0.6072
[0.1569]	0.1446	1.4748
[0.1510]	—	—
[0.1403]	—	1.3496
[0.1213]	—	—
[0.1247]	0.1091	1.7826
0.0944	0.0035	1.7896

Ber. für 4HgCl_2 1.7640 g Quecksilberchlorid. Das entstandene Salz mit 2HgCl_2 hatte die Tension 0.014. Zwischen den eingeklammerten Versuchen ist kein neuer Aether zugesetzt, sondern nur dasselbe Gemisch noch $\frac{1}{2}$ Stunde geschüttelt worden. Bei einem zweiten Versuche wurden 3 g Doppelsalz auf einmal mit 50 ccm Aether versetzt, also etwas mehr, als nöthig ist, um 4 Moleküle Quecksilbersalz zu lösen. Als die Lösung die constante Concentration von 0.1743 angenommen und die Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid 1.7320 betrug, liess ich das Gemenge, das nun 25 ccm Aether enthielt, über Nacht stehen (wobei die Concentration durch Verdunsten von Aether nur vergrössert werden konnte). Am nächsten Tage wurden 5 ccm Aether zugesetzt (leider wurde nicht die Concentration der ursprünglichen Lösung bestimmt) und 10 Minuten geschüttelt, die Concentration betrug dann 0.1257 und die Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid war auf 1.6142 g gesunken. Nach weiteren 30 Minuten war die Concentration auf 0.1316 gestiegen.

Die ziemlich verwickelten Verhältnisse bei diesem Sulfid dürften so gedeutet werden: Das Salz mit 6HgCl_2 von der Tension 0.182 geht in das Salz mit 2HgCl_2 von der Tension 0.014 über; das Salz mit 2HgCl_2 geht unter Einwirkung des über Salz mit 6HgCl_2 gesättigten Aethers langsam in ein zwischenliegendes Salz unbekannter Zusammensetzung von der Tension 0.132 über, das bei der Zersetzung des Salzes mit 6HgCl_2 nicht gebildet wird.

$\text{OSC}_4\text{H}_8\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 6\text{HgCl}_2$ hat bei $17\frac{3}{4}^\circ$ eine Tension von 0.026 (oder vielleicht ein wenig höher).

$\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix} > \text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \cdot \text{CO}_2\text{H} + 6\text{HgCl}_2$ hat die Tension 0.089; es ballte sich beim Behandeln mit Aether bald zusammen.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl} + 6\text{HgCl}_2$ (1 Mol. $\text{HgCl}_2 = 15.13$ pCt.). 3 g. 16° .

Das Doppelsalz enthielt 66.83 pCt. Hg.

Concentration	Totalmenge HgCl_2
0.0343	0.2744
0.0343	0.5488
0.0324	1.0752
0.0293	1.5560
0.0249	1.7552
0.0093	1.8296
0.0045	—
0.0046	—

Eine zweite Probe von 3 g ergab:

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl ₂
0.0342	—	0.8000
0.0346	—	0.7511
0.0335	0.0332	1.2145
0.0327	0.0323	1.4433
0.0314	0.0308	1.6569
0.0310	0.0303	1.7505
0.0187	0.0133	1.8436
0.0069	0.0005	—
0.0049	0.0009	—

Ber. bei beiden Versuchen für 4 Moleküle Quecksilberchlorid 1.8156 g (für 3 Moleküle 1.362). Auch eine dritte Probe, die mit Aether geschüttelt wurde, bis die Tension aufhörte constant zu sein, wurde analysirt.

$C_8H_{30}NCl + 2HgCl_2$. Ber. Hg 56.57.

Gef. » 56.29, 56.40, 56.42.

$(C_2H_5)_4NCl + 3HgCl_2$ (1 Mol. HgCl₂ = 27.7 pCt.). 2 g.

Concentration	Totalmenge HgCl ₂
0.0090	0.072
0.0100	0.152
0.0100	0.312
0.0085	0.456
0.0060	0.560

Ber. für 1 Mol. HgCl₂ 0.554 g. Die Tension des gebildeten Salzes sinkt noch zu 0.004, die alle Proben des Salzes mit 2 HgCl₂, auch des aus Wasserlösung dargestellten, zeigen. $\frac{1}{2}$ g des Salzes mit 3 HgCl₂ gab beim Schütteln mit je 20 ccm Aether die Tensionen 0.0088, 0.0088, 0.0081, 0.0063, 0.0057 (Totalmenge gelöstes Quecksilberchlorid 0.1528), 0.0037. Versuche, das von Topsøe als vielleicht existirend erwähnte Salz $2Ae_4NCl + 5HgCl_2$ zu erhalten, ergaben, wie aus den Tensionen gegen Aether zu ersehen war, nur Gemische der Salze mit 3 und 2 HgCl₂.

Beim Schütteln mit gesättigter Quecksilberchloridlösung reagierte das Salz mit 6 HgCl₂ nicht; das Salz mit 3 HgCl₂ nahm ziemlich energisch Quecksilberchlorid auf und ging in das Salz mit 6 HgCl₂ (Tension 0.038; etwas zu hoch, weil die Lösung sehr trübe war) über. Beim Schütteln mit einer gegen das Salz mit 6 HgCl₂ fast gesättigten Lösung (0.0279) nahm das Salz mit 3 HgCl₂ nichts auf, ebenso verhielt sich das Salz mit 2 HgCl₂, welches durch Ausschütteln des Salzes mit 6 HgCl₂ dargestellt war. Aus dem Salze mit 3 HgCl₂ erhalten, verhielt

es sich wie folgt: das Salz mit 3HgCl_2 wurde mit Aether in Portionen geschüttelt nur je 5 Minuten, bis ein Theil von 1 Molekül Quecksilberchlorid in Lösung gegangen war. Als das rückständige Salz mit Aether von der Concentration 0.0279 geschüttelt wurde, nahm es beträchtliche Mengen Quecksilberchlorid auf, aber bei weitem nicht so viel wie weggenommen war; als noch eine zweite Portion derselben Quecksilberchloridlösung zugesetzt wurde, nahm es nichts mehr auf. Man muss dies durch die Anwesenheit eines Salzes mit 1 Molekül Quecksilberchlorid erklären. Ob dies secundär durch Einwirkung von Aether auf das zuerst entstandene Salz mit 2HgCl_2 oder primär und das Salz mit 2HgCl_2 erst secundär gebildet wird, kann nicht entschieden werden, doch machen die Umstände letztere Annahme ziemlich wahrscheinlich. In allen Fällen beruht sein Dasein auf der kurzen Zeit des Schüttelns beim Wegnehmen des Quecksilberchlorids, sodass es nur kurze Zeit mit der concentrirteren Quecksilberchloridlösung in Berührung war.

Das Endproduct der Aether-Einwirkung ist ein Salz mit 1HgCl_2 (ber. 45.82 pCt. Hg, gef. 45.91 pCt. Hg).

Das Verhalten bei den Salzen des Tetraäthylammoniums ist also dieses: das Salz mit 6HgCl_2 (Tension 0.035) geht unmittelbar mit Uebergehung des Salzes mit 3HgCl_2 in das Salz mit 2HgCl_2 (Tension 0.004) über, das nicht durch Aufnahme von Quecksilberchlorid in das Salz mit 3HgCl_2 übergehen kann. Das Salz mit 3HgCl_2 (Tension 0.0095) kann durch Aufnehmen von Quecksilberchlorid in das Salz mit 6HgCl_2 übergehen, durch Wegnehmen von Sublimat kommt man zum Salze mit 2HgCl_2 ; doch bleibt unentschieden, ob nicht erst ein Salz mit 1HgCl_2 gebildet wird, das dann secundär in das Salz mit 2HgCl_2 übergeht.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NCl} + 6\text{HgCl}_2$. Das angewendete Salz mit 69.8 pCt. Quecksilber (enthielt also freies Quecksilberchlorid), entsprechend ca. $\text{RCl} + 7\text{HgCl}_2$ (1 Mol. $\text{HgCl}_2 = 14.3$ pCt.), sollte, um in ein Salz mit 3HgCl_2 überzugehen, 2.288, in solches mit 2HgCl_2 2.860, in das mit 1HgCl_2 3.432 g Quecksilberchlorid verlieren. 4 g. Temp. 16° .

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl_2
0.2810	0.2810	1.124
0.1880	0.1750	2.347
0.1686	0.091	2.438
0.0888	0.0090	2.474
0.0742	0.0596	2.712
0.0738	0.0735	3.006
0.0725	0.0715	3.292
0.0328	0.0030	3.304
0.0134	0.0010	3.308

Der hohe Werth im ersten Versuch beruht auf der Anwesenheit von freiem Quecksilberchlorid; 0.1880 ist vielleicht ein etwas zu niedriger Werth für die Tension des Salzes mit 6HgCl_2 ; darnach wird Salz mit 3HgCl_2 von der Tension 0.074 gebildet, das unmittelbar in das Salz mit 1HgCl_2 übergeht. Ein Versuch mit dem Salz 3HgCl_2 aus Wasserlösung zeigte, dass es mit constanter Tension von 0.073 in das Salz mit 1HgCl_2 übergeht. Das Salz mit 1HgCl_2 nimmt nicht Quecksilberchlorid aus einer Lösung von der Concentration 0.0681, dagegen aus einer solchen von der Concentration 0.1431 auf, unter Bildung eines Salzes mit der Tension 0.074. Ein Salz mit 2HgCl_2 existirt also nicht. Topsøe hat zwei Salze der Formel $\text{Ae}_2\text{H}_2\text{NCl} + 3\text{HgCl}_2$ dargestellt; von diesen wurde nur das eine bei meinen Versuchen gebildet, oder sie haben gleiche Tension gegen den Aether. Die Analyse des als Endproduct gebildeten Salzes mit 1HgCl_2 ergab 52.52 pCt. Quecksilber anstatt 52.63 pCt.

Aethylisopropylanilinchlorhydrat + 4HgCl_2 (1 Molekül $\text{HgCl}_2 = 21.1$ pCt.). 2 g. $17\frac{3}{4}^\circ$.

Concentration	Von neuem Aether gelöst	Totalmenge HgCl_2
0.0908	0.0908	—
0.0904	0.0890	0.375
0.0906	0.0908	0.647
0.0890	0.0874	0.999
0.0677	0.0549	1.32

Ber. für 3 Mol. HgCl_2 1.266 g. Das Salz geht also direct in das Salz mit 1HgCl_2 über.

Relationen zwischen den Tensionen der Salze $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ und ihrer Constitution.

Bei den Versuchen mit demselben Salze sind die gleichen Verhältnisse eingehalten worden, aber die Versuche mit verschiedenen Salzen sind nicht völlig mit einander vergleichbar; theils wurde bei den ersten Versuchen etwas trocknerer Aether als später angewendet, theils war die anfangs eingehaltene Temperatur von $14-15^\circ$ später im Sommer nicht constant zu halten. Diese Verhältnisse können indessen nicht Verschiebungen der Tensionen von mehr als wenigen Procenten herbeiführen und können nicht rein qualitative Relationen zwischen der Grössenordnung der Tensionen und der Constitution der Salze verdecken.

Folgende Tensionen der Salze mit 6HgCl_2 sind bestimmt:

$(\text{CH}_3)_3\text{SCl}$	+ 6 HgCl ₂	0.179	15 ⁰	
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCl}$	»	0.083	15 ⁰	
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl}$	»	0.044	14 ⁰	trockenerer Aether
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SCl}$	»	0.056	14 ⁰	» •
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5) \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \right) \text{SCl}$	»	0.037	14 ⁰	» »
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5) \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \right) \text{SCl}$	»	0.102	17 ⁰	
$\text{CH}_3, \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \right)_2 \text{SCl}$	»	0.182	17 ³ / ₄ ⁰	
$\text{CH}_3, (\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{SCl}$	»	0.160	17 ³ / ₄ ⁰	
$\text{CH}_3, \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \right)_2 \text{SCl}$	»	0.040	17 ³ / ₄ ⁰	
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2)\text{SCl}$	»	0.207 (zum wenigsten)	18 ⁰	
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5) \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{smallmatrix} > \text{CH} \right) \text{SCl}$	»	0.103	18 ⁰	
$\text{CH}_3, (\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2)_2 \text{SCl}$	»	existirt nicht		
$\text{OS C}_4\text{H}_9\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$	»	0.026	17 ³ / ₄ ⁰	
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H}$	»	0.089		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	»	0.035		
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{NCl}$	»	0.188 (zum wenigsten)		
$\text{CH}_3 \cdot \text{H}_2\text{NCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{NCl}$	»	existiren nach Topsøe nicht.		

Bei den Sulfinsalzen mit nur Kohlenwasserstoffradicalen sind deutlich zwei Einflüsse wahrzunehmen, die sich zum Theil entgegenwirken. Ersatz von Wasserstoff bei einem Kohlenstoffatom, das unmittelbar an Schwefel gebunden ist, durch ein Kohlenwasserstoffradical wirkt verringernd, Verlängerung der Kohlenstoffketten vergrößernd auf die Tension ein. Bei den Ammoniakbasen findet man, dass auch Ersatz eines am Stickstoff stehenden Wasserstoffatoms durch ein Kohlenwasserstoffradical erniedrigend auf die Tension einwirkt. Dass nicht Erhöhung des Molekulargewichts, sondern Verlängerung der Kohlenstoffketten die Tension erhöht, geht daraus hervor, dass $\text{OSC}_4\text{H}_9\text{S} < \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} + 6 \text{HgCl}_2$ eine noch niedrigere Tension, als $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCl} + 6 \text{HgCl}_2$ besitzt.

Es ist befremdlich, dass Vergrößerung des Kohlenstoffskelettes die Tension erhöht, man könnte eher erwarten, dass die Energie des Systems dadurch verringert würde. Es liegt am nächsten, zu vermuthen, dass Raumverhältnisse hier einwirken, sodass die Molekulare volumina dieser Verbindungen nicht mit dem Anwachsen von CH_2 -Gruppen (wenigstens in demselben Grade wie bei einfacheren organischen Verbindungen) ansteigen können; aber die Prüfung einer solchen Annahme durch genügend genaue Bestimmungen der specifischen Gewichte dürfte bedeutenden Schwierigkeiten begegnen.

Auch die Salze mit 2HgCl_2 scheinen im Allgemeinen denselben Regeln zu folgen:

$(\text{CH}_3)_3\text{SCI}$	$+ 2\text{HgCl}_2$	0.025
$(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SCI}$	»	0.016
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCI}$	»	0.011
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SCI}$	»	0.005
$\text{CH}_3\left(\text{C}_2\text{H}_5, \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH}\right)\text{SCI}$	»	0.009
$\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_4\text{H}_9 \cdot \text{CH}_2)\text{SCI}$	»	0.017
$\text{CH}_3, \left(\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{CH}_2\right)_2\text{SCI}$	»	0.014
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$	»	0.004

Eine Ausnahme scheint bei dem Methyldiisopropylsulfon vorzuliegen; das Salz mit 2HgCl_2 sollte wohl existenzfähig sein, wenn seine Tension niedriger, als 0.04 (des Salzes mit 6HgCl_2) wäre.

Bemerkungen über die Constitution obiger Doppelsalze.

Ich will zuerst die Ergebnisse zusammenfassen, die aus der Zersetzung der Salze durch Aether hervorgehen und bei der Beurtheilung der Constitution berücksichtigt werden müssen. Es mag zunächst hervorgehoben werden, dass die negativen Resultate hier von grösserem Gewichte als die positiven sind. Wenn z. B. bei den Diäthylaminsalzen gefunden wurde, dass das Salz mit 6HgCl_2 mit constanter Tension in das Salz mit 3HgCl_2 , dieses dann in das Salz mit 1HgCl_2 übergeht, so ist es sicher, dass (stabile) Salze mit 5 oder 4 HgCl_2 beim Zerfallen des höchsten Salzes nicht gebildet werden und dass (stabiles) Salz mit 2HgCl_2 nicht existirt, dagegen nicht, dass Salz mit 6HgCl_2 unmittelbar in Salz mit 3HgCl_2 übergeht; denn es ist auch möglich, dass Salz mit 1HgCl_2 zuerst gebildet wird, welches dann Quecksilberchlorid aufnimmt. Es steht fest: 1. beim Zersetzen der Salze mit 6HgCl_2 und also auch beim Aufbauen derselben Salze aus niedrigeren Typen werden niemals Salze mit 5 oder 4 HgCl_2 beobachtet; nach dem höchsten Salze isolirt man völlig regellos Salze mit 3, 2 oder 1 HgCl_2 . 2. Beim Zersetzen oder Aufbauen können stabile Salze übergangen werden, was besonders bei den Salzen des Tetraäthylammoniums sicher constatirt ist.

Die Formeln sollen auch der sehr hervortretenden Rolle der Salze mit 6 und mit 1 HgCl_2 Rechnung tragen; der Typus mit 6HgCl_2 ist offenbar ein sehr begünstigter und nicht zu überschreitender Grenztypus, der die nächst niedrigeren Typen völlig verdrängt; der Typus mit 3 HgCl_2 ist sehr oft, derselbe mit 2 HgCl_2 nur selten nicht existenzfähig, und man muss ihnen bei der Formelschreibung nicht so besondere Rücksicht schenken; der Typus mit 1 HgCl_2 scheint, wie aus den in diesem Punkte zwar nicht so vollständigen Untersuchungen

hervorgeht, immer existenzfähig zu sein, was bei den sonst analogen Krystallwasserverbindungen nicht der Fall ist.

Bezüglich der Constitution fraglicher Verbindungen ist die wichtigste Frage: Valenzverbindungen oder nicht? Blomstrand, der für so manche sogenannte Molekelverbindungen Valenzformeln aufgestellt hat, beansprucht bei der Formelschreibung für das Salz $\text{KCl} + 2\text{HgCl}_2$ die einzigen nicht disponirten Valenzen, nämlich des Chlors, für das Zusammenhalten des Moleküls; wie bei den ammoniakalischen Verbindungen wendet er von der organischen Chemie hergeliehene Kettenformeln an; von dem einwerthigen Alkalimetal kann nur eine einzige Kette ausgehen. Die Formel sollte mit modernen Atomgewichten $\text{K} \cdot \text{Cl} : \text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl} : \text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}$ sein und in Analogie damit sollte ein Salz $\text{RCl} + 6\text{HgCl}_2$ eine 20-gliedrige Kette enthalten. — Werner nimmt bezüglich der Molekelverbindungen bestimmt Abstand von Valenzformeln; sie werden nicht von den Valenzzahlen, sondern nur von den von diesen unabhängigen Coordinationszahlen regirt, die in der Neigung der Atome, den sie nächst umgebenden Raum mit Materie zu füllen, wurzeln. Das Vermögen des Quecksilberchlorids, Doppelsalze zu bilden, beruht nicht darauf, dass das Chlor ungesättigte Valenzen besitzt, sondern darauf, dass das Quecksilberatom, dessen Valenzen durch Chlor gesättigt sind, noch eine unbesetzte Coordinationsstelle besitzt, wo andere Atome mit einer unbesetzten Coordinationsstelle sich anlagern können. Beim Aufstellen von Formeln für Salze obiger Typen benutzt auch er kettenförmige Symbole; in Analogie mit der von ihm aufgestellten Formel des Salzes $\text{RCl} + 2\text{AuCl}_3$ sollte ein Salz $\text{RCl} + 2\text{HgCl}_2 : \left(\begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \end{smallmatrix} \text{HgClHg} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ | \end{smallmatrix} \right) \text{R}$ sein.

Solche Kettenformeln vermögen gar nicht auszudrücken, dass eine sehr begünstigte Grenztype existirt und sind daher zu verwerfen. [Bei organischen Verbindungen sind die Zahlen 5 und 6 zu Folge stereochemischer Einflüsse aber nur bei ringförmigen Gebilden bevorzugt; bei den Polysulfiden, welche die (ammoniakalische und dergleichen Verbindungen ungerechnet) einzigen, analogen, anorganischen Verbindungen sind, ist der höchste Typus nicht den nächst niedrigeren gegenüber begünstigt.] Beim ersten Anblick könnte es scheinen, als ob die Kettenformeln wohl mit dem Verhalten gegen Aether harmoniren. Eine gewisse Spannung, deren Maximum durch geringfügige Aenderungen in der Constitution des einwerthigen Radicals verschoben werden könnte, herrsche in der Kette; durch eine solche Annahme sollte der ungesetzmässige Verlauf der Zersetzung erklärt werden können; aber betrachten wir die Ae_4NCl -Salze, so erklärt sich wohl, dass das Salz mit 3HgCl_2 beim Zerfallen des Salzes mit 6HgCl_2 übergangen wird; aber die Theorie der Gleichgewichtszustände fordert, dass das Vorgehen durch die entgegengesetzte Re-

action begrenzt wird, und bei dieser können die Quecksilberchloridmoleküle nur einzeln aufgenommen werden. Formeln, die nicht Isomerien bei den Salzen mit 3 (und 2) HgCl_2 erlauben, sind daher ausgeschlossen.

Es ist sogleich auffallend, dass die Zahl der Quecksilberchloridmoleküle der Grenztype dieselbe wie die Zahl ungesättigter Valenzen des Chlors in RCl ist. Ich habe im Jahre 1896 (loc. cit.) folgende

Formeln vorgeschlagen. Ein Salz mit 1 HgCl_2 ist $\text{R} \cdot \text{Cl}^{\text{III}} < \overset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}} > \text{Hg}$,

mit 2 HgCl_2 : $\text{R} \cdot \text{Cl}^{\text{III}} < \overset{\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}}{\underset{\text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl}}{\cdot}} >$, mit 3 HgCl_2 : $\text{R} \cdot \text{Cl}^{\text{VII}} < \left[\overset{\text{Cl}}{\underset{\cdot}{\text{Cl}}} > \text{Hg} \right]_3$,

mit 6 HgCl_2 : $\text{R} \cdot \text{Cl}^{\text{VII}} \left[< \overset{\text{Cl} \cdot \text{HgCl}}{\underset{\text{Cl} \cdot \text{HgCl}}{\cdot}} > \right]_3$; (solche Formeln wie $\text{R} \cdot \text{Cl}^{\text{VII}}$

$[: \text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl} : \text{Cl} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Cl} :]_3$ wären damit gleichwerthig). Die Stabilität der Salze mit 6 HgCl_2 wurde mit derjenigen der Perchlorate verglichen. Die Gesetzmässigkeit, die zu herrschen schien, indem bei den dann untersuchten Sulfinen Salze mit 1, 2 und 6 HgCl_2 immer gefunden wurden, schien eine Analogie mit den Krystallwasserverbindungen auszuschliessen. Das Verhalten zu organischen Lösungsmitteln für Quecksilberchlorid, das damals nur qualitativ untersucht war, wurde so erklärt, dass das siebenwerthige Chlor in dreiwerthiges übergehe; Salz mit 6 HgCl_2 zu Salz mit 2 HgCl_2 , Salz mit 3 HgCl_2 zu Salz mit 1 HgCl_2 , Verhältnisse, die bei dem Methyläthylisobutylsulfon angenommen, sich bei dem Tetraäthylammonium völlig bewährt haben. Auch das seither aufgefundene Factum, dass Salz mit 6 HgCl_2 in solches mit 3 HgCl_2 übergehen kann (in diesen Fällen ist Salz mit 2 HgCl_2 nicht bekannt), ist, wie oben dargelegt, nicht mit obiger Formulirung unvereinbar. Während aber die Valenzformel sich formell wohl bewährt hat, hat sie dessen ungeachtet durch die seither ausgeführten Untersuchungen garnicht an innerer Wahrscheinlichkeit gewonnen. Schon als sie publicirt wurde, waren Facta bekannt, die nicht für sie sprachen, vor allem die Abwesenheit von Verbindungen des fünfwerthigen Chlors, dessen Sauerstoffverbindungen ja doch von solcher Bedeutung sind. Die weitere Untersuchung hat nur gezeigt, dass solche auch nicht bei der Zersetzung der Salze mit 6 HgCl_2 gebildet werden, und in dem einzigen Falle, wo Salz mit 4 HgCl_2 aufgefunden wurde, existirte kein höheres Salz. Die nähere Untersuchung des Verlaufes bei der Zersetzung der Salze durch Aether, welche zeigte, dass diese ein bei gewöhnlicher Temperatur verlaufender Dissociationsprocess ist und dass also auch die umgekehrte Reaction bei gewöhnlicher Temperatur stattfindet, machte sogleich die nahe Analogie mit den für jede Valenzformel so unbequemen Krystallwasserverbindungen auffallend. Die Existenz so hoher Quecksilbercyaniddoppelsalze wie

$\text{RCN} + 2 \text{Hg}(\text{CN})_2$ ist auch nicht gerade für die Valenzformel günstig, da die Construction einer solchen die Analogie der Cyan- und Chlor-Doppelsalze brechen sollte. Mit Eifer sind Salze einer Type $\text{RCN} + 6 \text{Hg}(\text{CN})_2$ gesucht worden, deren Existenz als Grenztype die Valenzformel fast ausschliessen sollte, aber vergebens. Es zeigte sich ferner, dass die Type mit 2HgCl_2 nicht ausnahmslos vorhanden war, sondern dass die Zersetzung der Salze mit 6HgCl_2 unregelmässig Salze mit 3, 2 oder 1 HgCl_2 ergab, beruhend auf geringen Verschiedenheiten der Zusammensetzung des einwerthigen Radicals, was auf Valenzkörper kaum hindeutete. Es können wahrscheinlich nur die Verbindungen isolirt werden, deren Dissociationstensionen niedrigere Werthe, als diejenigen des nächsthöheren stabilen Salzes haben; es scheint eine allgemeine Eigenschaft bei diesen Verbindungen zu sein, dass bei den Dissociationen die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unmessbar klein werden können, sondern immer (wenigstens in einer Richtung) messbar sind.

Wenn man von Werner's Ansichten ausgehend Formeln dieser Verbindungen schreiben will, hat man den Vortheil, dass die Anzahl Quecksilberchlorid-Moleküle der Grenztype, die für eine Valenzformel so wohl passte, mit der wichtigen Coordinationszahl 6 zusammenfällt, die bei den ammoniakalischen Verbindungen eine so grosse Rolle spielt, und unter welche Werner auch manche Krystallwasserverbindungen, doch bisweilen kaum mit völligem Erfolge, einreihen will. Ob alle R^1 potentiell dieselbe Coordinationszahl besitzen, ist noch nicht sicher zu sagen; die höchste Type (mit 5 HgCl_2) des Cs (und NH_4) kann wohl als Bruchtheil eines octaëdrischen Moleküls der coordinirten Zahl 6 aufgefasst werden, aber zeigt wahrscheinlicher selbst die coordinirte Zahl des Cs (und NH_4), da ja Sulfine und substituirte Ammoniake, die nicht Salze der Grenztype zu geben vermögen, Salze weit niedrigerer Typen geben. Wenn es auch sehr wahrscheinlich ist, dass es für jedes Atom (oder jede Atomgruppe) eine bestimmte höchste Coordinationszahl giebt, so ist doch nicht einzusehen, warum diese bei allen dieselbe sein muss. Während Werner's eigene Formeln für die höheren Salze nicht aufrecht zu erhalten sind, giebt es bis jetzt keine Ursache, seine Formel für die Salze $\text{RCl} + \text{HgCl}_2$, nämlich $\text{R}^1\text{ClHg} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, zu verwerfen, und die höheren Typensollten dann durch Addition von Quecksilberchlorid an die fünf noch übrigen, coordinirten Stellen des R^1 entstehen. Eine solche Formel (die auch für das Begreifen der Isomorphie aller Verbindungen, $\text{R}^1\text{Cl} + 6 \text{HgCl}_2$ mit noch so verschiedenem R^1 am geeignetsten sein dürfte), stimmt auch wohl mit dem Verhalten der Ae_4NCl -Salze überein; wenn

man von der Octaëderformel ausgehend Formeln der Salze mit 3 und 2 HgCl_2 construiert, findet man, dass von jedem zwei isomere Formen existiren können (abgesehen von einer möglichen ungleichartigen Bindung eines der Quecksilber-Moleküle). — Wenn die das Doppelsalz-Molekül zusammenhaltenden Kräfte auf der Neigung der Atome, den ihnen umgebenden Raum mit Materie zu füllen beruhen, also Anziehungskräfte von der Natur der Molekular- und Schwer-Kräfte wären, so harmonirte damit wohl, dass neben der höchsten Stufe die niedrigeren (der Typus mit 1 HgCl_2 , der wohl anders constituirt ist, ausgenommen) keine besondere Rolle spielen und dass von einer gewissen niedrigeren Stufe bis zur höchsten die Energieabgabe beim Addiren eines Quecksilberchlorid-Moleküls nicht sinkt (oder was dasselbe ist, dass die Dissociationstension von der höchsten bis zu der niedrigeren Stufe nicht sinkt). Man kann annehmen, dass R^1 in allen Stufen gerade dieselben Eigenschaften besitzt (nicht wie bei Valenzkörpern in verschiedenen Stufen ganz verschiedene Energie besitzt) und daher die Existenz z. B. eines Salzes mit 3 HgCl_2 auf ganz nebensächlichen Einwirkungen beruht. Denn wenn ein Körper unter dem Einfluss der Schwere mit einem anderen zusammenstösst, verliert wohl das ganze System Energie in der Form von Wärme, aber der Körper selbst besitzt nach wie vor dieselben Eigenschaften; auch das Vermögen, noch mehrere Körper zu addiren, ist nicht abgeschwächt. Bei Verbindungen, die unter der Mitwirkung der Valenzkraft entstehen, ist das Verhalten in allen Punkten oft ganz anders.

Wie Salze von höheren Typen, die auf 1 Mol. R^1Cl eine gebrochene Zahl Quecksilberchlorid-Moleküle enthalten (ihre sichere Existenz vorausgesetzt), formulirt werden sollen, ob nicht $\text{R}^1\text{ClHg} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$, sondern z. B. $\begin{smallmatrix} \text{R}^1\text{Cl} \\ \text{R}^1\text{Cl} \end{smallmatrix} > \text{Hg} < \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ihnen zu Grunde liegt (da Aether wohl zu diesem abbauen sollte), oder ob ein anderes Quecksilberchlorid-Molekül mit höherer Coordinationszahl auftritt (da wohl durch Aether das Salz mit 1 HgCl_2 gebildet wird) ist noch nicht untersucht.

Upsala, Universitätslaboratorium.