

welcher noch der Aufklärung bedarf, ist die Natur der Säure, welche bei der Oxydation des Oxychinons mit Kaliumpermanganat¹⁾ entsteht. Soweit die äusserst geringe Substanzmenge, welche uns 1890 zur Verfügung stand, einen Schluss zuliess, nahmen wir an, dass wir die 1.2.3-Oxyphtalsäure unter Händen hatten, und hauptsächlich hierauf stützte sich unsere Peri-Formel für das Chinon. Die wenigen, noch in meinem Besitz befindlichen Gramme Substanz will ich zu einer erneuten Untersuchung dieser Säure verwenden.

Schliesslich möchte ich noch hinzufügen, dass das Studium des Chinons in Gemeinschaft mit J. H. Streatfield fortgeführt wurde; da dieser Herr sich jedoch einer anderen Thätigkeit zuwandte, ehe unsere Resultate veröffentlicht werden konnten, so ermöglichte die entstandene Verzögerung den HHrn. Liebermann und Schlossberg, die Frage unabhängig von uns der Entscheidung zuzuführen.

Finsbury Technical College, London, 18. März 1899.

129. K. A. Hofmann: Substitution von Alkohol und Essigsäure durch Quecksilber.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 20. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an meine Mittheilungen über Mercarbide²⁾ und über Mercurialdehyd³⁾ habe ich gefunden, dass Alkohol und Essigsäure durch gewisse Mercurverbindungen leicht und vollständig substituiert werden.

Aus Alkohol und Quecksilberchlorid erhielt ich unter nachstehenden Bedingungen eine weisse krystallinische Verbindung, $C_2Hg_2Cl_4$, die einen vollkommen durch Chloro-Mercuriquecksilber substituierten Alkohol darstellt, für dessen Hydroxyl ein Chlor eingetreten ist.

Essigsäures Natrium liefert mit Quecksilberoxyd und starker Alkalilauge zwei polymere Verbindungen von der Analysenformel $HOHg_2 : C . CO_2H$, die beide eine in der Methylgruppe vollkommen substituierte Essigsäure sein müssen, von denen aber die eine nur mit Säuren, die andere mit Säuren und mit Basen sich vereinigt.

Drei Quecksilberatome kann man in die Essigsäure einführen, wenn man essigsäures Natrium mit Quecksilberjodid und starker Alkalilösung auf 110° erhitzt. Es entsteht das Natriumsalz $JHg(OHg_2)C . CO_2Na$,

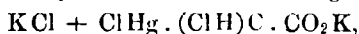
¹⁾ Journ. Chem. Soc. 57, 638.

²⁾ Diese Berichte 31, 1904.

³⁾ Diese Berichte 31, 2212 u. 31, 2783.

aus dem man durch Salpetersäure die freie Säure und durch Silbernitrat das Nitrat $\text{NO}_3\text{Hg}(\text{OHg}_2)\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ gewinnen kann.

Monochloressigsäures Kalium giebt mit Quecksilberoxyd und Wasser eine aus Alkohol zu krystallisirende Verbindung



die sehr leicht durch Alkalien oder Säuren zerlegt wird.

Schon Davy¹⁾ hat gefunden, dass eine Lösung von Quecksilberchlorid in wässrigem Alkohol Kalomel ausscheidet, wenn sie belichtet wird, während dies bei Anwendung von absolutem Alkohol nicht geschieht.

Deswegen arbeitete ich zunächst bei Wasserausschluss, erhielt aber selbst nach längerem Kochen das Sublimat unverändert zurück. Im Druckrohr bei $120 - 150^\circ$ wird allmählich Quecksilberchlorür gebildet, ohne dass sich ein Substitutionsproduct nachweisen lässt.

Setzt man aber zur alkoholischen Lösung Natriumacetat oder Natriumäthylat, so entsteht nach mehrstündigem Sieden die Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_4$ in guter Ausbeute.

10g Natriumacetat und 40g Quecksilberchlorid wurden mit 200ccm absolutem Alkohol 20 Stunden lang im schwachen Sieden erhalten. Der weisse, blättrig-krystallinische Rückstand wird mit Wasser und dann mit 15-procentiger warmer und schliesslich mit 30-procentiger kalter Salpetersäure extrahirt. Es hinterbleiben 21g eines glänzend weissen, schuppigen Pulvers von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_4$. Aus dem Filtrate scheidet sich beim längeren Erhitzen noch eine kleine Menge derselben Verbindung aus.

Man kann auch 40g Quecksilberchlorid in 200g Alkohol lösen und dazu Natriumäthylat, aus 3g Metall bereitet, geben. Das zunächst entstandene bräunliche Oxychlorid geht nach mehrtägigem Sieden in die weisse Verbindung $\text{C}_2\text{Hg}_4\text{Cl}_4$ über. Auch Natrium-Propionat oder -Butyrat kann an Stelle des Acetates gewählt werden, da diese Zusätze nur einen Theil der Salzsäure des Sublimates wegzunehmen haben, sonst aber nicht weiter an der Reaction theilnehmen.

In allen Fällen wurde nach dem Digeriren mit der 30-procentigen Salpetersäure²⁾ durch Alkohol und Aether von Wasser befreit und im Vacuum getrocknet.

Analyse:

0.9934 g Sb.: 0.5878 g $\text{AgCl}^3)$

0.2025 g Sb.: 0.1199 g AgCl .

0.2221 g Sb.: 0.2156 g HgS .

¹⁾ Phil. Trans. 1822, 357; cf. auch Boullay. A. Gehl 2, 92.

²⁾ Zur Entfernung des in wechselnden Mengen entstandenen Kalomels.

³⁾ Mit Soda im Rose-Tiegel geglüht und aus der salpetersauren Lösung gefällt.

0.1343 g Sbst.: 0.1282 g HgS.

0.3214 g Sbst.: 0.0312 g CO₂, 0.0070 g H₂O.

0.6102 g Sbst.: 0.0510 g CO₂, 0.0080 g H₂O.

C₂Hg₄Cl₄. Ber. Hg 82.85, Cl 14.67, C 2.45.

Gef. » 83.68, 82.29, » 14.64, 14.65, » 2.27, 2.64.

Diese Verbindung kann bei oberflächlicher Untersuchung leicht mit Kalomel verwechselt werden; denn Ammoniak, Cyankalium, und Alkalilauge färbt sogleich schwarz; aber beim Erhitzen mit der Alkalilauge geht ein Theil des Quecksilbers in Lösung und das Filtrat scheidet mit Salpetersäure einen weissen flockigen Niederschlag ab. Ein heisses Gemisch von Cyankaliumlösung und Natronlauge liefert viel metallisches Quecksilber und einen starken Geruch nach Aldehydharz.

Beim trocknen Erhitzen entsteht ein weisses Sublimat (von Kalomel) und bleibt viel Kohle im Rückstand.

Die Constitution ergibt sich aus dem Verhalten gegen Alkalilauge und gegen Hydrazinlösung in folgender Weise.

Durch heisse Alkalilauge entsteht ein schwarzer Rückstand und eine farblose Lösung, aus der verdünnte Salzsäure das Chlorid der Trimercuriessigsäure (ClHg)₃C.CO₂H fällt¹⁾. Dieses löst man nochmals in reiner verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit verdünnter Salzsäure (viel überschüssige Salzsäure löst wieder auf). Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether ist die Substanz annähernd rein.

Analyse für vacuumtrocknes Präparat:

0.2701 g Sbst.: 0.2480 g HgS

0.2525 g Sbst.: 0.1502 g AgCl

(ClHg)₃C.CO₂H). Ber. Hg 78.65, Cl 13.93.

Gef. » 79.15, » 14.52.

Der schwarze Rückstand von dem alkalischen Auszug wird durch abwechselndes Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure und verdünnter Kalilauge zu einem weissen Pulver, das aus einem Gemisch von Di- und Tri-mercuri-essigsäure besteht, während durch die heisse verdünnte Salpetersäure das schwarz färbende metallische Quecksilber entfernt wird.

Dies Verhalten gegen Alkalilauge erinnert sofort an die Analogie mit dem Di- und mit dem Tri-mercurialdehyd²⁾. In diesen drei Fällen wird unter der alkalischen Flüssigkeit durch einen Theil des Mercuri-quecksilbers der ursprünglichen Verbindung die Kohlenstoffkette halbseitig zur Carboxylgruppe oxydirt.

¹⁾ Dieselbe Substanz kann man auch aus dem Trimercurialdehyd (diese Berichte 31, 2786 und 31, 2217) herstellen.

²⁾ Diese Berichte 31, 2786 und 2216.

Unsere Substanz $C_2Hg_4Cl_4$ ist aber kein Aldehyd, sondern ein Alkoholderivat.

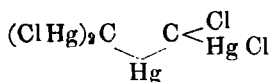
Zwar liefert eine heisse Mischung von Cyankaliumlösung und Natronlauge einen starken Geruch nach Aldehydharz, aber hierbei wird viel metallisches Quecksilber ausgeschieden, was darauf hindeutet, dass der Aldehyd durch Oxydation der Stammsubstanz gebildet wurde; dann kann aber diese nur Alkohol sein.

Beim Kochen mit Hydrazinhydratlösung werden von 100 Theilen Substanz 4.32 Theile Stickstoff entwickelt.

0.4172 g Subst.: 16.0 ccm N (17° u. 715 red.)

Zurückbleibt eine Verbindung von Aldehyd mit Hydrazin, und alles Quecksilber als Metall. Wenn nun die Substanz $C_2Hg_4Cl_4$ mit 3 Mercuriatomen auf das Hydrazin einwirkt¹⁾, dann müssen von 100 Theilen 4.34 Theile Stickstoff frei gemacht werden, was mit meinem Resultat übereinstimmt. Das vierte Quecksilberatom kann aber wohl nicht in der Mercuroform vorliegen, da ich bis jetzt keine Verbindungen von einwerthigem Quecksilber mit Kohlenstoff erhalten konnte²⁾. Wenn aber dieses eine Quecksilberatom kein Hydrazin oxydirt, so muss, da alles Quecksilber als Metall zurückbleibt, seine oxydirende Wirkung den Aldehyd geliefert haben. Ein Molekül Aldehyd, das bei der Einwirkung von Hydrazin entstand, hat also zu seiner Bildung ein Mercuriatom verbraucht, dies ist aber nur möglich, wenn ein Alkohol vorlag, da eben dieser 2 Aequivalente Sauerstoff verbraucht, indem er zu Aldehyd wird.

Die Formel



erklärt diese Reactionen sehr gut, wenn man annimmt, dass unter dem Einfluss von Alkalien diejenige $HgCl$ -Gruppe oxydirend wirkt, welche neben dem Chloratom am gleichen Kohlenstoff sitzt. Dann erfolgt der Austausch von Chlor gegen Sauerstoff und ein durch 3 Quecksilberatome substituierter Aldehyd ist gebildet. Dieser kann dann theilweise auf Kosten des Mercuriquecksilbers, besser aber noch durch Permanganat zu einem Gemisch von substituirten Essigsäuren oxydirt werden.

Quecksilberoxyd und Alkalilauge geben mit der Verbindung $C_2Hg_4Cl_4$ nach längerem Erhitzen auf 105–110° neben Di- und Trimercuri-essigsäure reichliche Mengen der explosiven Base $C_2Hg_6O_4H_2$. Bei dieser Reaction³⁾ verliert die intermediär entstandene Trimercuri-

¹⁾ Ueber diese Reaction cf. K. A. Hofmann u. E. C. Marburg, diese Berichte 30, 2019.

²⁾ Diese Berichte 31, S. 2786.

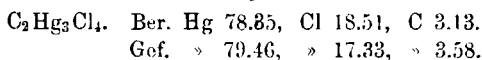
³⁾ Diese Berichte 31, 2217.

essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff und die zwei Reste $\text{HO Hg} \cdot \text{C} \cdot$ treten zu der Base zusammen.

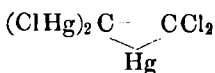


Das aus Alkohol und Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat oder Natriumäthylat entstandene Product ist also ein vollkommen durch Quecksilber substituierter Alkohol, dessen Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

Diesem Körper ist verwandt ein Aldehydderivat $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{Cl}_4$ ¹⁾, das ich in annähernd reiner Form aus einer wässrigen Quecksilberchloridkochsalzlösung durch Acetylen fällen konnte. Der weisse Niederschlag wurde mit wenig²⁾ Wasser, dann mit Alkohol und Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.



Das Deficit im Chlor deutet darauf hin, dass selbst unter diesen Bedingungen ein theilweiser Ersatz von Chlor gegen Hydroxyl eingetreten ist. Bei längerem Auswaschen mit Wasser sinkt der Chlorgehalt auf 15.62 pCt. herab. Mit heisser alkoholischer Hydrazinlösung wurden 5.7 pCt Stickstoff und 0.3 pCt. kohlenstoffhaltiges Gas (wahrscheinlich Acetylen) frei. Die Hauptmenge des Kohlenstoffes blieb im Rückstande. Wenn nun die drei Quecksilberatome in der Mercuriform vorliegen, so sollten 5.47 pCt. Stickstoff entwickelt werden, was ja auch der Fall ist. Da beim Kochen mit verdünnter Salzsäure viel Aldehyd frei wird, so muss man die Fällung aus Quecksilberchloridkochsalzlösung durch Acetylen auffassen als einen Aldehyd, in welchem die Wasserstoffatome gegen ClHg -Gruppen, das Sauerstoffatom gegen Chlor ersetzt sind.



Danach verläuft die Bildung von Aldehyd³⁾ aus Acetylen und Quecksilber-Chlorid oder -Bromid in der Weise, dass sich an das zunächst gebildete Quecksilberacetylid zweimal ClHg Cl anlagert im Sinne der angedeuteten Spaltung. Die zwei am selben⁴⁾ Kohlenstoff-

¹⁾ Kutscheroff, diese Berichte 17, 13; ferner Krüger u. Pückert, Chem. Ind. 1895, 226 und Erdmann u. Köthner, Zeitschr. für anorgan. Chem. 18, 55.

²⁾ Viel reines Wasser färbt gelblich.

³⁾ Kutscheroff, diese Berichte 17, 13. Krüger u. Pückert, Chem. Ind. 1895, 226.

⁴⁾ Wie bei der Monochloressigsäure weiter unten mitgetheilt wird, sind HgCl -Gruppen an einem chlorirten Kohlenstoffatom wenig beständig, deshalb werden beide HgCl -Gruppen an dasselbe, nicht chlorirte Kohlenstoffatom treten.

atome sitzenden Chloratome werden dann durch das Wasser gegen Sauerstoff ausgetauscht und durch die Salzsäure wird Quecksilberchlorid und Aldehyd gebildet.

Die Substitution der Essigsäure durch Quecksilberoxyd und Quecksilberjodid erfolgt beim Erhitzen mit starker Alkalilauge.

10 g krystallisirtes Natriumacetat werden mit 40 g gelbem Quecksilberoxyd, 25 g Aetzkali und 50 ccm Wasser gemischt und im offenen Erlenmeyer-Kolben auf einem Sandbade unter zeitweisem Umrühren erhitzt, bis das Quecksilberoxyd verschwunden und an seine Stelle eine gelblich-weiße Substanz getreten ist. Man muss dazu 2—3 Stdn. lang auf 110—120° erhitzen. Dann wird mit 20 ccm heissem Wasser extrahirt und der Rückstand nochmals mit 5-procentiger, heisser Kalilauge gewaschen.

In den alkalischen Auszügen ist das Natrium- resp. Kalium-Salz einer Oxydimercuriessigsäure, $\text{HOHgHgC} \cdot \text{CO}_2\text{M}$, enthalten, während der Rückstand eine polymere Verbindung enthält, die mit Alkalien keine Salze bildet, mit Säuren aber sich verbindet.

Deshalb reinigt man den Rückstand durch Lösen in 30-procentiger Salpetersäure und Fällen mit Wasser. Die gelbstichig-weiße, krystallinische Ausscheidung wird mit 3-procentiger Salpetersäure gewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet.

Analyse für vacuumtrockne Substanz.

0.3534 g Subst.: 0.3154 g HgS.

0.4586 g Subst.: 0.0718 g CO_2 und 0.024 g H_2O .

$\text{C}_2\text{Hg}_2\text{NO}_3\text{H}$. Ber. Hg 77.04, C 4.61, H 0.19.

Gef. » 76.94, » 4.32, » 0.52.

Die Anwesenheit von Salpetersäure wurde durch die Eisenvitriolschwefelsäurereaction festgestellt. Da durch reines oder zu schwach saures Wasser dieses Nitrat der Hydroxydimercuriessigsäure etwas Salpetersäure verliert, so erhält man leicht zu hohe Werthe bei der Quecksilberbestimmung.

Beim Erhitzen versprüht die Substanz. Mit heisser, verdünnter Salzsäure tritt klare Auflösung ein unter allmählicher Zersetzung. Diese lässt sich glatt bewirken mit warmer 10-procentiger Cyankaliumlösung. Es entsteht Quecksilbercyanid und essigsäures Kalium, das sich nach Ausfällung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen in einer Kohlensäureatmosphäre (zur Zerstörung des Cyankaliums) durch die Kakodyl- und die Essigester-Reaction, sowie durch Umsetzung mit Silbernitrat identificiren liess.

Sodalösung und selbst 5-procentige Kalilauge entziehen der Verbindung nur die Salpetersäure, ohne mit der Carboxylgruppe Salze zu bilden. Namentlich mit Aetzkalilösung erhält man sehr schnell eine bläulich-weiße Substanz, die von reinem Wasser milchweiss suspendirt

wird, durch Alkali aber wieder zum Absetzen kommt. Ein solches, schliesslich mit Alkohol und Aether gewaschenes Präparat besass vacuumtrocken die Zusammensetzung $C_2Hg_2O_3H_2$.

0.5418 g Subst.: 0.5301 g HgS.

0.6066 g Subst. mit SO_4H_2 abgeraucht: 0.0024 g Rückstand.

$C_2Hg_2O_3H_2$. Ber. Hg 84.41. Gef. Hg 84.27.

Diese Substanz enthält also kein Alkali. Wahrscheinlich ist die Säurenatur der Carboxylgruppe durch das am Quecksilber sitzende, basisch wirkende Hydroxyl abgeschwächt. Ueber die Grösse des Molekulargewichtes lässt sich bis jetzt nur die Vermuthung aussprechen, dass dieses ein Multiplum der einfachen Analysenformel sei. Erst nach längerem Erwärmen mit starken Alkaliläugen erfolgt Lösung, aber wahrscheinlich nur unter Uebergang in das einfachere Molekül der isomeren Säure.

Diese ist in Alkaliläugen, auch in Soda, leicht löslich zu einer gelben Flüssigkeit, aus der durch Salpetersäure oder Salzsäure das Nitrat resp. das Chlorid in weissen Flocken gefällt wird.

Die Schmelze aus Quecksilberoxyd, essigsaurem Alkali und Aetzkali (statt Aetzkali kann auch Aetznatron verwendet werden) enthält stets neben der alkaliumlöslichen vorhin beschriebenen Säure auch die isomere lösliche Verbindung. Diese überwiegt bei starkem Ueberschuss an Alkali.

Die gelbe Lösung in Kalilauge wurde mit verdünnter Salpetersäure gefällt und der hellgelbe gelatinöse Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünnter (ca. 5-procentiger) Kalilauge gelöst. Man wählt zweckmässig einen starken Ueberschuss an Alkali, weil sonst leicht Polymerisation¹⁾ zu der unlöslichen, vorhin beschriebenen Verbindung $(C_2Hg_2O_3H_2)_x$ erfolgt. Die gelbe, alkalische Flüssigkeit giebt mit Alkohol oder Holzgeist einen gelben Niederschlag, der bald pulverig wird und dann mit Weingeist (ca. 30—40-procentig) ausgewaschen werden kann. Das vacuumtrockne, gelbe Pulver wurde analysirt.

0.4270 g Subst.: 0.3900 g HgS.

0.6794 g Subst.: 0.0564 g K_2SO_4 .

0.4320 g Subst.: 0.0370 g K_2SO_4 .

0.7416 g Subst.: 0.1282 g CO_2 , 0.0576 g H_2O .

$C_2Hg_2O_3KH + C_2Hg_2O_3H_2 + 2H_2O$.

Ber. Hg 78.30, K 3.81, C 4.69, H 0.68.

Gef. » 78.74, » 3.71, 3.76, » 4.71, » 0.86.

Der Gewichtsverlust bei 109° betrug 3.4 pCt., was 2 Mol. Wasser (= 3.13 pCt.) entspricht. Trotzdem bei der Fällung Alkalilauge im

¹⁾ Sodalösung bewirkt diese noch leichter, als eine ungenügende Menge Aetzkali.

Ueberschuss vorhanden war, ist doch nur ein saures Salz entstanden, was auf Doppelmoleküle der Säure schliessen lässt.

Durch verdünnte (ca. 2-procentige) Salzsäure wird nicht nur das Alkali entzogen, sondern die beiden Quecksilberatome nehmen zwei Chloratome auf, während 1 Mol. Wasser austritt.

Das Chlorid, $C_2Hg_2Cl_2O_2H_2$, oder aufgelöst: $(ClHg)_2C.CO_2H$,
H

erhält man auch durch Fällen der alkalischen Auszüge aus der ursprünglichen Schmelze mit schwach überschüssiger Salzsäure (starke Salzsäure zersetzt vollständig). Zur Reinigung löst man den Niederschlag in verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit wenig Salzsäure. Nach wiederholtem Auswaschen mit etwa 1-procentiger Salzsäure trocknet man mit Alkohol und Aether und entfernt diesen im Vacuum.

0.6048 g Sbst.: 0.3351 g AgCl.

0.3986 g Sbst.: 0.3540 g HgS.

0.4222 g Sbst.: 0.2290 g AgCl.

0.4424 g Sbst.: 0.0806 g CO_2 , 0.024 g H_2O .

$C_2Hg_2Cl_2O_2H_2$. Ber. Hg 75.58, Cl 13.40, C 4.53, H 0.38.

Gef. » 76.67, » 13.12, 13.70, » 4.97, » 0.60.

Löst man dieses Chlorid in verdünnter Alkalilauge und fällt wieder mit verdünnter Salpetersäure, so enthält der Niederschlag viel Chlor (annähernd 1 Atom Chlor auf 2 Atome Quecksilber); dies zeigt, wie fest das Halogen auch bei dieser ¹⁾ Verbindung vom Quecksilber gebunden wird.

Das chlorfreie Nitrat der Säure fällt aus den ursprünglichen Auszügen der Schmelze durch verdünnte Salpetersäure als voluminöser, flockiger Niederschlag, der in ca. 10-procentiger Salpetersäure löslich ist, auch durch Alkalizusatz wieder gelöst wird. Während das vorhin besprochene Chlorid durch längeres Verweilen unter stark verdünnter Salzsäure pulverig wird, bleibt das Nitrat amorph und voluminös gallertig. Durch Waschen mit Alkohol und Aether kann man die Hauptmenge des Imbibitionswassers entfernen und erhält dann schliesslich im Vacuum ein gelblich-weisses Pulver, das ziemlich genau die Zusammensetzung $C_2Hg_2NO_5H$ besitzt.

0.2390 g Sbst.: 0.2130 g HgS.

0.2357 g Sbst.: 0.2082 g HgS.

0.5094 g Sbst.: 0.0862 g CO_2 , 0.0246 g H_2O .

$C_2Hg_2NO_5H$. Ber. Hg 77.04, C 4.61, H 0.19.

Gef. » 76.83, 76.15, » 4.62, » 0.53.

Die Salpetersäure ist durch die qualitativen Proben leicht nachzuweisen; doch wird sie beim Auswaschen noch leichter abgespalten, als bei der vorhin beschriebenen, in Alkali nicht löslichen, isomeren

¹⁾ Diese Berichte 31, 1907.

Verbindung. So ergab ein zweites Präparat, das in ganz ähnlicher Weise hergestellt war, wie das zur vorstehenden Analyse benutzte, einen Gehalt von 1.58 pCt. Salpeterstickstoff statt 2.66 pCt.

Mit dieser schwächeren Basicität steht aber im Zusammenhang die Fähigkeit der Substanz, als Säure zu wirken. Sie löst sich in Aetzkalken und auch in Sodalösung, wobei Salze entstehen, von denen das Kaliumsalz vorhin (S. 876) beschrieben wurde.

Die Isomerie zwischen der alkalilöslichen und der alkaliumlöslichen Hydroxydimercuriessigsäure beruht wohl auf Polymerie und zwar in der Weise, dass die Verbindung mit dem kleineren Molekulargewichte (der Zusammensetzung des Kaliumsalzes entsprechend: $(\text{HOHg}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$) neben schwach basischen Eigenschaften die ausgesprochene Fähigkeit besitzt, sich unter Salzbildung in Alkalilauge oder Soda zu lösen, während die höhermolekulare Verbindung nur mit Säuren sich vereinigt.

Aus Quecksilberjodid und essigsaurem Natrium entsteht beim Erhitzen unter starker Alkalilauge eine schön glänzend-gelbe, krystallisirte Verbindung, $\text{JHg}(\text{OHg}_2) : \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{Na}$.

10 g Natriumacetat (krystallisirt, wasserhaltig) werden mit 40 g Quecksilberjodid, 20 g Aetznatron und 40 ccm Wasser gemischt und unter zeitweisem Rühren im Sandbade auf $105-110^\circ$ erhitzt, bis ein gleichförmiger Brei von glänzend-gelben Krystallblättern entstanden ist.

Nach mehrmaligem Ausziehen mit verdünnten, heissen Alkalilaugen ist die Substanz vollkommen rein. Man trocknet mit Alkohol und Aether und zuletzt im Vacuum.

0.2765 g Subst.: 0.0232 g Na_2SO_4 .

0.3900 g Subst.: 0.0363 g Na_2SO_4 .

0.3134 g Subst.: 0.2271 g Quecksilbermetall.

0.3134 g Subst.: 0.0868 g AgJ .

0.3428 g Subst.: 0.0430 g CO_2 , 0.0103 g H_2O .

$\text{C}_2\text{Hg}_3\text{JO}_3\text{Na}$. Ber. Hg 73.02, J 15.42, C 2.91, Na 2.79.

Gef. » 72.4, » 14.97, » 3.39, » 2.72, 3.01.

Da diese Substanz selbst durch heisse, verdünnte Salzsäure und Bromwasser schwer zersetzt wird, so geschah die Quecksilberbestimmung durch Glühen mit Kalk und Magnesit. Das destillirte Metall wurde gewogen und im rückständigen Kalk das Jod durch Füllen mit saurer Silbernitratlösung bei Gegenwart von schwefliger Säure bestimmt.

Ueber die Constitution dieses Salzes kann man nach der Darstellungsweise und nach dem Verhalten nur zu einer Auffassung kommen. Es liegt hier ein Acetat vor, dessen drei Methylwasserstoffatome durch eine JHg - und eine OHg_2 -Gruppe ersetzt sind. Wie im Quecksilberjodid, so ist auch hier das Jod sehr fest gebunden. Alkalien greifen, wie schon die Darstellungsweise zeigt, nicht an und

wässrige Salpetersäure entzieht einfach das Alkali, sodass die freie Säure zurückbleibt.

Diese bildet glänzendgrünstichig-weiße Blättchen, die, nach dem Waschen mit etwa 3-procentiger Salpetersäure, durch Alkohol und Aether und schliesslich im Vacuum getrocknet werden.

0.2522 g Subst.: 0.2170 g HgS.

0.3862 g Subst.: 0.1152 g AgI.

0.2712 g Subst.: 0.0372 g CO₂ u. 0.0118 g aqua.

J Hg(OHg₂)C. CO₂H. Ber. Hg 75.03, J 15.84, C 2.99, H 0.12.

» 74.29, » 15.53, » 3.62, » 0.48.

Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge entstehen wieder die glänzend-gelben Blättchen des vorhin beschriebenen Natriumsalzes. Aetzkali bildet ebenfalls ein gelbes Salz. Heisse, verdünnte Salzsäure löst unter theilweiser, Cyankalium unter vollkommener Zersetzung. Eine 10-procentige, heisse Jodkaliumlösung löst mit gelber Farbe, wobei stark alkalische Reaction auftritt, ein Zeichen dafür, dass das Quecksilber mit dem Jod sich verbindet und so Aetzkali in Freiheit setzt. Das Product findet sich auch in den alkalischen Auszügen, die bei der Darstellung des gelben Natriumsalzes abfallen.

Man kann aus diesen alkalischen Lösungen durch Spritz oder durch Methylalkohol gelbe, amorphe Fällungen erhalten, deren Zusammensetzung annähernd dem Verhältnis, Hg₂J₄K₁, entspricht.

Salzsäure fällt aus den gelben Lösungen in Jodkalium sofort einen dicken, weissen, gelatinösen Niederschlag, löst aber, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf.

Der Austausch des Jodatoms der Säure C₂Hg₃JO₃H gegen die NO₃-Gruppe gelang durch Erwärmen mit einem schwachen Ueberschuss von verdünnter Silbernitratlösung. Nach 3 Stunden war die Umsetzung vollständig. Der abfiltrirte Rückstand wurde mit 30-procentiger Salpetersäure behandelt, wobei Jodsilber zurückblieb; das Filtrat schied beim Füllen mit Wasser ein gelbstichig-weißes Krystallpulver aus, das durch nochmaliges Lösen und Füllen gereinigt wurde. Die vacuumtrockne Substanz wurde analysirt.

0.4338 g Subst.: 0.3985 g HgS.

0.9089 g Subst.: 0.1159 g CO₂ u. 0.0446 g aqua.

NO₃Hg(HOHg)₂C. CO₂H = C₂Hg₃NO₇H₃.

Ber. Hg 79.71, N 1.85, C 3.18, H 0.39.

Gef. » 79.31, » 2.26, » 3.47, » 0.54.

Diese Verbindung ist eine Essigsäure, deren drei Methylwasserstoffatome durch drei HOHg-Gruppen substituirt sind, von denen eine mit Salpetersäure ein Nitrat gebildet hat. Das allgemeine Verhalten ist ganz ähnlich der auf S. 875 beschriebenen Salpetersäureverbindung der Dimercuriessigsäure. Beim Erhitzen erfolgt schwaches Versprühen; Wasser, auch 3-procentige Salpetersäure lösen nicht,

wohl aber Salzsäure und Cyankaliumlösung, auch Jodkaliumlösung unter theilweiser Zersetzung.

In dieser Arbeit wurde der Beweis geliefert, dass essigsaure Salze durch Quecksilberoxyd und auch durch Quecksilberjodid bei Gegenwart von starken Alkalilangen leicht und weitgehend substituirt werden. Ohne Alkali konnte ich keine Quecksilberderivate ähnlicher Art herstellen.

10 g Eisessig z. B. wurden mit 30 g Quecksilberchlorid und 150 g absolutem Alkohol 20 Stunden lang im Sieden erhalten, doch war nur etwas Essigester entstanden, das Sublimat aber unverändert.

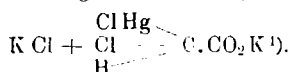
Theilweise substituirte Essigsäuren, wie Glykolsäure oder Monochloressigsäure, liefern nur unbeständige und wenig charakteristische Quecksilberderivate. So wurde z. B. aus monochloressigsaurem Kalium beim Kochen mit Quecksilberoxyd und Wasser eine lösliche Verbindung erhalten, die aus Sprit in weissen, verfilzten Nadeln krystallisirte. Diese lieferten vacuumtrocken:

0.3059 g Sbst.: 0.1610 g HgS.

0.1636 g Sbst.: 0.1577 g AgCl.

0.2630 g Sbst.: 0.1014 g K_2SO_4 .

0.2143 g Sbst.: 0.0460 g CO_2 u. 0.0094 g H_2O .



Ber. Hg 45.24, Cl 24.10, K 17.65, C 5.43, H 0.23.

Gef. » 45.54, » 23.85, » 17.29, » 5.87, » 0.50.

Verdünnte Salzsäure löst sofort zu Quecksilberchlorid, Chlorkalium und Glykolsäure. Natronlauge scheidet gelbes Quecksilberoxyd aus und Natriumglykolat geht in Lösung. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht reducirt.

Nach alledem ist die Substanz das Kaliumsalz einer Monochloressigsäure, in der ein Wasserstoffatom durch HgCl ersetzt ist. Das zweite Kaliumatom bildet als Chlorkalium mit dem Acetatmolekül ein Doppelsalz. Die Nähe des Chloratoms zu der HgCl-Gruppe bedingt jedenfalls die Unbeständigkeit der Verbindung gegen Alkalien und gegen Säuren. Es tritt Quecksilberchlorid resp. HgO aus und ein Molekül Wasser dafür ein, wodurch Glykolsäure entsteht.

¹⁾ In Beilstein's Handbuch 1893, S. 548, ist eine ähnliche Verbindung erwähnt: $ClHg.C_2O_3H_3$.