

## Mittheilungen.

### 208. H. Ley und H. Kissel: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 4. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Meyerhoff.)

Das Quecksilber bietet hinsichtlich seiner Fähigkeit, salzartige Verbindungen einzugehen, sowie in den Eigenschaften seiner Salze selbst anderen Metallen gegenüber sehr bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten, von denen hier nur an drei erinnert werden soll:

1. die Tendenz der Quecksilbersalze zu anormalen Reactionen, von denen manche besonders die analytische Chemie interessiren;

2. die Neigung des Quecksilbers, mit grösster Leichtigkeit Quecksilber-Kohlenstoff- oder Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen zu bilden, in denen die Metallnatur des Quecksilbers vollständig verschwunden ist, und welche im Gegensatz zu anderen metallorganischen Verbindungen durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind. Letztere Verbindungen sind in neuerer Zeit besonders durch die Untersuchungen von Pesci<sup>1)</sup> bekannt geworden, ferner von Hofmann<sup>2)</sup> u. A. untersucht; ihre Existenz lässt sich plausibel machen durch die geringe Neigung des Quecksilbers, in den Ionenzustand überzugehen.

3. ist für Quecksilbersalze die bei keinem anderen Metall wenigstens in dem Maasse beobachtete Abhängigkeit der Ionenbildung von der Natur des Anions interessant. Durch die Untersuchung weniger anorganischer Sauerstoffsalze des Quecksilbers ist die Erkenntniß gewonnen, dass nur das an Sauerstoff gebundene Quecksilberatom Neigung zur Dissociation zeigt, während Nichtsauerstoffsäuren keine oder äusserst schlecht, elektrolytisch leitende Salze liefern.

Wir haben nun in der Absicht, die Natur der besonders in der letzten Zeit viel untersuchten Quecksilerverbindungen näher zu studiren, die molekulare Leitfähigkeit einer Anzahl von Salzen des zweiwerthigen Quecksilbers untersucht. Wir richteten unsere Aufmerksamkeit bei den Sauerstoffsalzen besonders auf diejenigen organischer Säuren, da eine grosse Anzahl derselben in Wasser ohne sichtbare äussere Zersetzung löslich ist, während Mercuri-Nitrat und -Sulfat durch viel Wasser bekanntlich unter Bildung basischer Salze zersetzt werden und nur bei einem Ueberschuss der betreffenden Säure untersucht werden können.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. anorg. Chemie 15, 208; 17, 276.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1904, 2212.

Als Methode zur Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit bedienten wir uns derjenigen von Kohlrausch mit der nach Ostwald üblichen Modificirung. Wir geben in diesem vorläufigen Bericht eine Uebersicht über die erhaltenen Werthe der molekularen Leitfähigkeit bei nur wenigen Verdünnungen, meistens  $v = 32$  und  $64$ , obwohl wir auch bei grösseren Verdünnungen Messungen anstellten.

### I. Quecksilbersalze von Nichtsauerstoffsäuren.

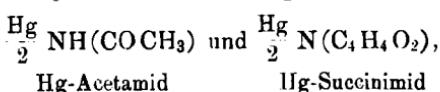
1. In der folgenden Tabelle sind die  $\mu$ -Werthe für die Hg-Halogene sowie für das Cyanid verzeichnet<sup>1)</sup>.

| $v$ | Hg Cl <sub>2</sub> | Hg Br <sub>2</sub> | Hg(CN) <sub>2</sub> |
|-----|--------------------|--------------------|---------------------|
| 32  | 2.18               | —                  | 0.18                |
| 64  | 3.32               | —                  | —                   |
| 128 | 5.10               | 1.3                | —                   |

Auffällig ist der Sprung vom Chlorid zum Cyanid, welch letzteres die Leitfähigkeit des Wassers, die bei diesen Versuchen ca.  $1.3 \cdot 10^{-10}$  betrug, nur unbedeutend erhöht. Im Einklang damit steht das Ausbleiben der Ionenreactionen bei Hg(CN)<sub>2</sub>, während HgCl<sub>2</sub>, welches außerdem noch schwach hydrolytisch gespalten ist<sup>2)</sup>, mit KOH und KJ die charakteristischen Ionenreactionen gibt.

### 2. Quecksilberamide.

Obwohl dieselben nicht zu den eigentlichen Quecksilbersalzen gehören, untersuchten wir im Anschluss an das Cyanid zwei der äusserst charakteristischen Quecksilberverbindungen von Säureamiden, nämlich:



als Repräsentanten von secundären und tertiären Quecksilbersäureamiden.

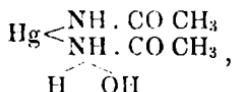
a) Quecksilberacetamid zeigt trotz seiner äusserst geringen molekularen Leitfähigkeit, die wir bei  $T = 25$  und  $v = 32$  zu  $\mu = 0.33$  fanden, deutlich alkalische Reaction und lässt sich, wie folgender Versuch zeigt, mit HCl unter Anwendung von Methylorange als Indicator scharf titriren: 10 ccm  $1/32$ -Quecksilberacetamidlösung (äquivalent) verbrauchten: 10.0, 10.05 ccm  $1/32$ -HCl.

Mit NaOH giebt der Körper die charakteristische Ionenreaction nicht; mit KJ versetzt, scheidet die wässrige Lösung erst allmählich

<sup>1)</sup> Die Leitfähigkeit des Wassers ca.  $1.3 \cdot 10^{-10}$  ist nicht abgezogen.

<sup>2)</sup> Vergl. H. Ley, diese Berichte 30, 2192.

$\text{HgJ}_2$  aus. Wird dem zu Folge die Constitution des Quecksilberacetamids durch die Formel:  $\text{Hg} \begin{array}{c} \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \end{array}$  ausgedrückt, so ist entsprechend der basischen Natur des Körpers in der wässrigen Lösung die Existenz einer äusserst schwachen Base, z. B.:

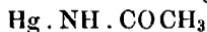


wahrscheinlich, welche wie  $\text{NH}_3 \cdot \text{OH}$  mit grösster Leichtigkeit in ihr Anhydrid überzugehen bestrebt ist. Die Verbindung charakterisiert sich als Base weiter durch die Existenz eines Dijodids:



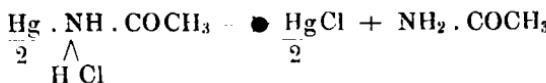
welches zuerst von Tafel<sup>1)</sup> dargestellt wurde und höchst wahrscheinlich die beiden Jodatome am Stickstoff gebunden enthält.

Die in wässriger Lösung anzunehmende, äusserst schwache Base scheint gegen OH-Ionen beständig, H-Ionen gegenüber jedoch äusserst empfindlich zu sein. Es wurde dies durch die Messung der Leitfähigkeit eines äquivalenten Gemisches von Salzsäure und Quecksilberacetamid ermittelt. War in der wässrigen Lösung das Chlorhydrat



einer Base — etwa:  $\begin{array}{c} 2 \\ \diagup \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$  — vorhanden, so musste die

Leitfähigkeit eine den Ammoniumchlorhydraten entsprechende Grösse aufweisen, andererseits musste bei einer Zersetzung im Sinne der Gleichung:



die Leitfähigkeit des Gemisches bei der geringen Leitfähigkeit des Acetamids auf den Werth des Quecksilberchlorids sinken. Der Versuch entschied, dass die Zersetzung fast vollständig im Sinne der obigen Gleichung verlaufen war ( $T = 25^\circ$ ):

Wir fanden für  $\begin{array}{c} \text{Hg} \cdot \text{NH} \cdot \text{COCH}_3 \\ \diagup \\ 2 \end{array}$  bei  $v = 32$ ,  $\mu = 0.33$   
für  $\text{HCl}$  bei  $v = 16$ ,  $\mu = 363.0$

Das Gemisch beider ergab für . . . .  $v = 64$ ,  $\mu = 5.20$   
während früher für  $\text{HgCl}_2$  bei . . . .  $v = 64$ ,  $\mu = 3.32$   
gefunden wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 1553.

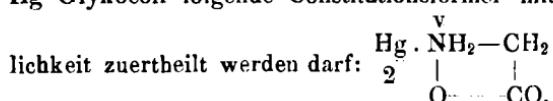
b) Quecksilbersuccinimid zeigt im Wesentlichen dasselbe Bild. Bei einer noch etwas geringeren Leitfähigkeit, als diejenige des Hg-Acetamides — wir fanden bei  $v = 32$ ,  $\mu = 0.10$  ( $T = 25^\circ$ ) — reagirt die wässrige Lösung deutlich alkalisch, lässt sich aber im Gegensatz zum Quecksilberacetamid mit Säuren nicht titriren, denn der Umschlag des Indicators (Methylorange) tritt unscharf und weit vor Verbrauch der berechneten Menge Säure ein. Das Gemisch von Hg-Succinimid und Salzsäure ergab folgendes Resultat:  $T = 25^\circ$ .

$$\begin{array}{l} \text{für } \underline{\text{Hg}} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{NO}_2 \ v = 32, \mu = 0.104, \\ \quad 2 \\ \rightarrow \quad \text{HCl} \quad v = 16, \mu = 363.0, \\ \hline \text{das Gemisch beider } v = 64, \mu = 35.7. \end{array}$$

In diesem Falle ist also das beständigeren Hg-Succinimid nicht vollständig in  $\text{HgCl}_2$  und Imid zerlegt worden.

c) Quecksilberglykocoll zeigt ein dem Hg-Acetamid ganz analoges Verhalten. Wir fanden bei  $T = 25^\circ$ :  $\mu_{32} = 0.38$ . Die wässrige Lösung reagirt deutlich alkalisch und lässt sich mit Salzsäure unter Anwendung von Methylorange, wenn auch nicht ganz so scharf wie Hg-Acetamid, titriren. Mit NaOH tritt die Ionenreaction des Hg nicht ein, wohl aber wird die Lösung durch KJ unter Bildung von  $\text{Hg}_2$  zersetzt.

Dieses Verhalten weist auf eine Hg-N-Bindung hin, sodass dem Hg-Glykocoll folgende Constitutionsformel mit grosser Wahrscheinlichkeit zuertheilt werden darf:



Aus diesen Beispielen ist ersichtlich, dass die Bindung zwischen Quecksilber und Stickstoff eine nicht sehr beständige und verhältnismässig leicht, beispielsweise durch KJ, lösbar ist. Mit Rücksicht hierauf dürfen wir in dem ungleich beständigeren Quecksilbercyanid, das selbst beim Kochen mit KJ keine Zersetzung erleidet, eine verschiedene, d. h. Hg-C-Bindung vermuten; wie weit dies berechtigt ist, soll noch durch andere Versuche erwiesen werden.

## II. Quecksilbersalze von Sauerstoffsäuren.

Von den Salzen dieser Gattung erwähnen wir hier das Acetat, Propionat, Glykolat und Chloracetat, sowie als einziges anorganisches Salz, das Perchlorat. Es seien zunächst wieder die molekularen Leitfähigkeiten der ersteren Salze bei den Verdünnungen 32 und 64 tabellarisch zusammengestellt (siehe die Reihen 1, 2, 3 u. 4).

| V  | 1                   | 1 a            | 2                 | 2 a          | 3                    | 3 a             | 4                     | 4 a             |
|----|---------------------|----------------|-------------------|--------------|----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|
|    | $(C_2H_5.CO_2)_2Hg$ | $C_2H_5.CO_2H$ | $(CH_3.CO_2)_2Hg$ | $CH_3.CO_2H$ | $(OH.CH_2.CO_2)_2Hg$ | $OH.CH_2.CO_2H$ | $((Cl.CH_2.CO_2)_2Hg$ | $Cl.CH_2.CO_2H$ |
|    | $\mu$               |                | $\mu$             |              | $\mu$                |                 | $\mu$                 |                 |
| 32 | 5.22                | 7.4            | 5.4               | 8.7          | 11.2                 | 24.8            | 28.4                  | 72.4            |
| 64 | 7.6                 | 10.4           | 8.1               | 12.1         | 17.3                 | 34.4            | 44.1                  | 96.8            |

Die bemerkenswertheste Thatsache ist, dass die Leitfähigkeit bei beiden Verdünnungen in der Reihe: Propionat, Acetat, Glykolat, Chloracetat beträchtlich ansteigt, und dass sich die Leitfähigkeit der Quecksilbersalze in dieselbe Reihenfolge einordnet, wie diejenige der zugehörigen Säuren (unter 1 a, 2 a, 3 a, 4 a verzeichnet). Ferner zeigt sich bei jedem Salze nach weiterer Verdünnung eine beträchtliche Zunahme der molekularen Leitfähigkeit, wie dies beim Chloracetat gezeigt werden soll:

$$\frac{Hg}{2} \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot Cl. \quad T = 25^\circ.$$

| V   | $\mu$  |
|-----|--------|
| 64  | 44.1   |
| 128 | 68.1   |
| 256 | 105.6  |
| 512 | 164.6. |

Offenbar erklären sich diese abnormen Werthe der molekularen Leitfähigkeit durch hydrolytische Dissociation, hervorgerufen durch die schwache Basicität des  $Hg(OH)_2$ .

Nach den Untersuchungen von Arrhenius<sup>1)</sup> besteht bezüglich des Phänomens der Hydrolyse ein fundamentaler Unterschied zwischen Salzen, welche einerseits aus einer schwachen Base oder schwachen Säure, andererseits aus einer schwachen Base und schwachen Säure gebildet sind, also entweder in einen oder zwei schwache Bestandtheile zerfallen können. Dieser Unterschied prägt sich, wie Arrhenius schon an dem Beispiel des Anilinacetats<sup>2)</sup> zeigte, und wie von dem Einen von uns an einer grösseren Anzahl von Schwermetallsalzen mit schwacher Basis und Säure nachgewiesen wird, sehr charakteristisch in den Werthen der elektrischen Leitfähigkeit aus: Während

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 5, 1.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 5.

die äquivalente Leitfähigkeit der Metallsalze der ersten Klasse, d. h. starken Säuren, wie der Chlorhydrate, bei der Verdünnung 32 fast übereinstimmend mit einem in der Nähe von 100 ( $10^{-7}$ ) liegenden Werthe beginnen und je nach der Werthigkeit und Stärke der Metallbase mehr oder weniger stark ansteigen, beginnen manche aus schwachen Metallbasen, beispielsweise  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{UrO}_2(\text{OH})_2$  etc., und schwachen Säuren, z. B. Essigsäure, gebildete Salze, welche wir Salze zweiter Klasse nennen wollen, mit einem weit unterhalb 100 liegenden Werthe, und es nimmt die Leitfähigkeit einen ähnlichen Verlauf, wie wir denselben bei den Quecksilbersalzen nachweisen konnten.

Quecksilberperchlorat, für welches wir die folgenden Werthe fanden:

| v    | $\mu$ (molekular) |
|------|-------------------|
| 32   | 212.1             |
| 64   | 238.5             |
| 128  | 273.6             |
| 512  | 382.5             |
| 1024 | 465.3             |

zeigt ganz das Verhalten eines hydrolytisch gespaltenen Salzes der ersten Klasse, die äquivalente Leitfähigkeit  $\lambda_{32}$  beträgt ca. 119 und wächst bei der Verdünnung 512 bis zu ca. 233; die grosse Differenz  $\delta = 114 = \lambda_{512} - \lambda_{32}$  deutet auf eine sehr beträchtliche hydrolytische Spaltung und damit auf die äusserst geringe Basicität des Quecksilberhydroxyds, sodass höchst wahrscheinlich diese Metallbase hinsichtlich ihrer Stärke hinter den organisch-aromatischen Basen vom Typus des Anilins zu stehen kommt.

Dass wirklich Hydrolyse vorliegt, haben wir erwiesen:

1. qualitativ dadurch, dass sich alle bisher unter II genannten Sauerstoffsalze des Quecksilbers mit Natronlauge unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator titriren lassen, wobei das ausfallende  $\text{Hg O}$  die Erkennung des Endpunktes der Titration nicht stört.

2. durch katalytische Reactionen der abgespaltenen H-Ionen, insbesondere durch Inversion von Rohrzucker bei Gegenwart dieser Salze.

Letztere Versuche werden im Detail später mitgetheilt werden.

### III.

Offenbar kann man das vorhin geschilderte Verhalten der Quecksilbersalze benutzen, um die Stärke und Natur mancher Säuren, wenigstens ihrer Grössenordnung nach, zu bestimmen: Die Säuren werden in ihr  $\text{Hg}^+$ -Salz übergeführt; aus den Werthen der Leitfähigkeit dieser Salze wird dann diejenige der Säure geschätzt. Es wird dieses Verfahren da am Platze sein, wo die Säure durch Schwerlöslichkeit oder Zersetzung-

keit sich einer directen Messung entzieht. Wir haben von diesen Gesichtspunkten aus folgende vier Quecksilbersalze näher untersucht:

1. Quecksilbernitrit,
2. das Quecksilbersalz des Methylnitramins,
3. Knallquecksilber,
4. das Quecksilbersalz des Nitroforms.

1. Quecksilbernitrit wurde in wässriger Lösung durch Behandeln einer Sublimatlösung mit der äquivalenten Menge reinen Silbernitrits bereitet. Die sauer reagirende Lösung gab die Reactionen der Mercuriionen und erwies sich frei von Mercurosalz. Die salpetrige Säure liess sich wie in jedem anderen Nitrit mit Hilfe von  $\text{KMnO}_4$  titriren. Die Leitfähigkeit fanden wir wie folgt<sup>1)</sup>:

| $v$ | $\mu$    |
|-----|----------|
| 32  | 6.2, 6.3 |
| 64  | 8.6      |
| 128 | 12.7     |

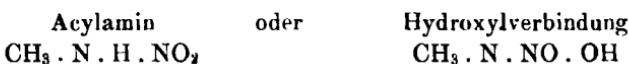
Aus den Werthen von  $\mu$ , sowie aus ihrem Verlauf bei variablem  $v$  geht hervor, dass die salpetrige Säure von der Grössenordnung der Essigsäure sein muss, jedenfalls nicht zu den starken Säuren gerechnet werden darf. Dieser Schluss wird bestätigt durch das Verhalten der Alkalosalze der salpetrigen Säure, welche, gleich dem Natriumacetat, äusserst schwache, durch Indicatorreactionen, beispielsweise Lakmuslösung, nachweisbare Hydrolyse zeigen<sup>2)</sup>. Andererseits weisen aber die Reactionen der Lösung, sowie die Grössenordnung von  $\mu$  darauf hin, dass keine  $\text{Hg-N}$ -Bindung vorliegen kann, die Formel  $\text{Hg} \cdot \text{NO}_2$  also ausgeschlossen ist<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Bei einer neuerlichen Wiederholung dieses Versuches wurden etwas grössere Werthe erhalten.

<sup>2)</sup> Andere Methoden, welche eine exactere Messung der Stärke der salpetrigen Säure gestatten, werden demnächst von H. Ley mitgetheilt werden.

<sup>3)</sup> Der Ansicht von Kieseritzky, von dessen Arbeit «Elektrometrische Constitutionsbestimmungen» (Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 421) wir eben Kenntniß erhalten, können wir uns nicht anschliessen. Kieseritzky hält die salpetrige Säure für eine Imidverbindung  $\text{H} \cdot \text{NO}_2$ , auf welchen Typus er auch die Salze bezieht. Die geringe, übrigens noch nicht genau gemessene Leitfähigkeit der salpetrigen Säure ist sicher kein Grund, die Formel  $\text{HO.N}: \text{O}$  zu verwerfen. Es ist eine allgemeine Thatsache, dass Säuren von der Formel  $\text{HSO}_x$  mit zunehmendem Sauerstoffgehalt immer stärker werden. Beispiele finden wir in der Reihe  $\text{HO.Cl}$ ,  $\text{HO.CLO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{SO}_3$ . Bei den Säuren des Stickstoffs:  $\text{HO.N} = (\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{N}_2)$ ,  $\text{HO.NO}$ ,  $\text{HIO.NO}_2$  steht die salpetrige Säure zwischen der sehr schwachen undersalpetrigen Säure und der sehr starken Salpetersäure.

2. Die Mercuriverbindung des Methylnitramins stellten wir dar, um zu untersuchen, ob das Methylnitramin dem HgO gegenüber als



reagirt, und demgemäss in der Quecksilberverbindung ein Analogon eines Quecksilbersäureamids, z. B. des Quecksilberacetamids, oder eines Quecksilbersauerstoffsalzes, z. B. des Nitrits, vorliegt. Die Untersuchung des Salzes entschied für letztere Auffassung.

Quecksilbermethylnitramin wird durch Digeriren einer wässrigen Methylnitraminlösung mit frisch gefälltem, gelbem Quecksilberoxyd erhalten und krystallisiert in harten, farblosen Nadeln der Zusammensetzung  $\text{Hg} \cdot \text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_4$  entsprechend. Wegen der Schwerlöslichkeit des Salzes kann nur eine verdünnte Lösung ( $v = 256$ ) dargestellt werden. Letztere reagiert deutlich sauer und giebt die KJ-Reaktion. Die molekulare Leitfähigkeit  $v = 256 : \mu = 2.3$  ist von derselben Größenordnung wie diejenige des Methylnitramins, für welches Hr. Buchner im hiesigen Institut bei derselben Verdünnung:  $\mu = 5.0$  fand.

Aus dem Verhalten des Quecksilbermethylnitramins als eines Quecksilber-Sauerstoffsalzes darf man rückwärts schliessen, dass auch, conform mit anderen Beobachtungen, im freien Methylnitramin eine Hydroxylverbindung vorliegt.

3. Knallquecksilber konnte wegen seiner Schwerlöslichkeit ebenfalls nur in grosser Verdünnung untersucht werden. Nach Beckmann's Methode<sup>1)</sup> dargestelltes Knallquecksilber wurde durch wiederholtes Lösen in KCN und Ausfällen mit Schwefelsäure gereinigt, längere Zeit mit Wasser, zuerst mit gewöhnlichem destillirtem, später mit besonders gereinigtem Wasser digerirt, und die letzten Auszüge der Messung der Leitfähigkeit unterworfen, nachdem vorher durch eine Quecksilber-Bestimmung die Concentration der Lösung bestimmt war. Letztere erwies sich als sehr gering,  $v$  war durchschnittlich = 513. Die Leitfähigkeit des reinen Wassers, welche ca.  $1.3 \cdot 10^{-10}$  betrug, wurde durch das gelöste Knallquecksilber nur unbedeutend erhöht; im Durchschnitt fanden wir für  $v = 513 : \mu = \text{ca. } 0.7 (10^{-7})^2$ ). Knallquecksilber verhält sich elektrolytisch demnach ähnlich wie  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ . Die Lösung des Knallquecksilbers reagiert neutral und giebt nicht die Reactionen des Mercuriions.

Nach dem Vorgange von Nef ist man gewöhnt, in der Knallsäure das Oxim des Kohlenoxyds  $\text{C} : \text{N} \cdot \text{OH}$  zu sehen und dem Knallquecksilber die Formel  $\text{C} : \text{N} \cdot \text{O hg}$  ( $\text{hg} = \frac{\text{Hg}}{2}$ ) zuzuschreiben. Unsere

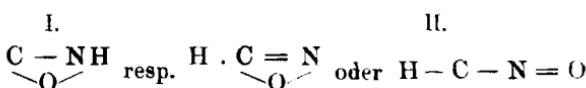
<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 993.

<sup>2)</sup> die Leitfähigkeit des Wassers, ca.  $1.3 \cdot 10^{-10}$ , ist in Abzug gebracht.

Beobachtungen, nach welchen das Knallquecksilber wie  $\text{HgC}_2\text{N}_2$  geradezu ein Nichtelektrolyt ist, berechtigen zu der Annahme, dass in der Knallsäure eine äusserst schwache Säure vorliegt; hiernach ist es aber weiter unwahrscheinlich, dass das Knallquecksilber eine  $\text{Hg}\cdot\text{O}$ -Bindung enthalten soll, vielmehr ähnelt das  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  in seinem Verhalten voll und ganz einer Verbindung mit  $\text{Hg}\cdot\text{N}$ - oder  $\text{Hg}\cdot\text{C}$ -Bindung, speciell dem  $\text{HgC}_2\text{N}_2$ . Diese Annahme wird noch durch eine weitere, beiden Verbindungen,  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  sowie  $\text{HgC}_2\text{N}_2$ , gemeinsame Reaction gestützt. Bekanntlich gelingt die glatte Darstellung des Natriumsalzes der Knallsäure aus Knallquecksilber nur durch Vermittelung von Natriumamalgam, eine Reaction, welche nach unseren Versuchen in der Ueberführung von  $\text{HgC}_2\text{N}_2$  in  $\text{NaCN}$  ihr vollständiges Analogon hat.

2 g  $\text{HgC}_2\text{N}_2$  wurden in wässriger Lösung allmählich und unter Schütteln mit 4-prozentigem Natriumamalgam in kleinem Ueberschuss versetzt; der Verbrauch des Amalgams vollzieht sich fast ohne Wasserstoffentwickelung, und nach kurzer Zeit ist in der wässrigen Lösung mit Schwefelwasserstoff kein Quecksilber mehr nachweisbar. Die Reaction ist also vollständig im Sinne der Gleichung:  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{Na}_2\text{Hg}_x = 2\text{NaCN} + \text{Hg}_{x+1}$  verlaufen. Allgemein scheint ein nicht dissociirtes Quecksilbersalz einer Verbindung von säureähnlichem Charakter, welches eine  $\text{Hg}\cdot\text{C}$ - oder  $\text{Hg}\cdot\text{N}$ -Bindung enthält, durch Natrium-Amalgam glatt in das dissociirte Natrium-Salz dieser Säure überführbar zu sein<sup>1)</sup>.

Wir sind deshalb zu der Annahme geneigt, dass die Knallsäure,  $\text{C}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ , analog anderen Oximen tautomer im Sinne der Formeln:



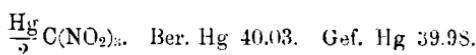
reagiren kann und das Quecksilbersalz von diesen Formeln ableiten ist; wie weit dies berechtigt ist, sollen andere Versuche mit Knallquecksilber lehren.

4. Ein in vielen Beziehungen von gewöhnlichen Salzen abweichendes und daher interessantes Verhalten erkannten wir beim

Quecksilbernitroform, das durch Schütteln einer ätherischen Nitroformlösung mit feuchtem, frisch gefälltem Quecksilberoxyd leicht

<sup>1)</sup> Dabei soll natürlich nicht angenommen werden, dass nach der Reaction das Natrium an die Stelle des Quecksilbers getreten ist, vielmehr ist beim  $\text{HgC}_2\text{N}_2$  eine Wanderung des Natriums zum Stickstoff, beim  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$  eine solche zum Sauerstoff wahrscheinlich.

erhältlich ist. Die Analyse ergab für das Salz die folgende Zusammensetzung:



a) Das Salz krystallisiert aus der ätherischen Lösung in völlig farblosen, anscheinend prismatischen Krystallen, welche eine für Salze auffallend grosse Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln besitzen und hierin sicher alle bislang bekannten Quecksilbersalze übertreffen: in wenigen Tropfen Aether lösen sich grosse Mengen des Salzes farblos auf, schon beim Anhauchen mit Aether verflüssigt sich der Körper.

b) In Lösungen ist das Salz je nach der Natur des Mittels entweder farblos oder mehr oder minder intensiv gelb gefärbt, und zwar löst sich der Körper

|    | farblos    | schwach gelb | stark gelb  |
|----|------------|--------------|-------------|
| in | Aether     | Alkohol      | Wasser      |
|    | Benzol     | Aceton       | Pyridin     |
|    | Chloroform | Acetaldoxim  | Benzonitril |
|    | Essigester |              |             |

Medien von geringer dissociirender Kraft, wie Aether, Benzol u. s. w., lösen farblos, das stark dissociirende Wasser intensiv gelb. Pyridin, welches höchst wahrscheinlich eine nur geringe ionisirende Wirkung ausüben kann, bildet mit dem Quecksilbernitroform eine intensiv gelb gefärbte Doppelverbindung.

Eingehender wurde die wässrige Lösung untersucht. Die intensiv gelbe Lösung reagiert stark sauer, gibt die Ionenreactionen des Quecksilbers und lässt sich mit Natronlauge glatt titriren. Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit zeigte, dass das Salz weitgehend elektrolytisch und hydrolytisch gespalten ist, das negative Ion also sehr stark sein muss.

| $\frac{\text{Hg}}{2} \text{C}(\text{NO}_2)_3$ | T = 25° |
|---|---------|
| v   | $\mu$   |
| 32  | 72.4    |
| 64  | 100.1   |
| 128   | 141.6   |
| 256   | 188.6   |
| 512   | 237.0   |

Das Quecksilbersalz zeigt demnach ein vollständig analoges Verhalten wie die Wasserstoffverbindung, das Nitroform, welches kürzlich eingehend von Hantzsch und Rinckenberger<sup>1)</sup> untersucht ist.

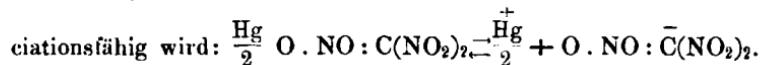
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 628.

Nach ihnen kommt dem farblosen Nitroform im festen Zustande und in nicht dissociirenden Lösungsmitteln, in welchen es ebenfalls farblos löslich ist, die Constitution eines echten Nitrokörpers,  $H \cdot C(NO_2)_3$ , zu; bei der Lösung in Wasser stellt sich unter Wanderung des Wasserstoffatoms vom Kohlenstoff zum Sauerstoff der Isonitroformtypus  $(NO_2)_2C : NO \cdot OH$  her. Auf letzteren sind nach Hantzsch auch die Alkalosalze des Nitroforms zu beziehen, welche im festen wie gelösten Zustande intensiv gelb gefärbt sind.

Jene Parallele in dem Verhalten des freien Nitroforms und seiner Quecksilberverbindung wird durch folgende Zusammenstellung ersichtlich:

|                   | Nitroform | Isonitroformalkalizalz | Hg-Salz |
|-------------------|-----------|------------------------|---------|
| fest              | farblos   | gelb                   | farblos |
| ätherische Lösung | farblos   | nicht herstellbar      | farblos |
| wässrige Lösung   | gelb      | gelb                   | gelb    |

Diese völlige Analogie des Hg-Salzes mit seiner Wasserstoffverbindung zwingt uns, bei beiden die gleiche Constitution in verschiedenen Medien anzunehmen: Im festen Salz, sowie in Lösungen nicht dissociirender Medien ist das Salz als wirkliches Quecksilbernitroform vorhanden, entsprechend der Formel:  $\frac{Hg}{2} \cdot C(NO_2)_3$  eine wahre metallorganische Verbindung. In der wässrigen Lösung stellt sich unter Verschiebung des Hg-Atoms eine Hg-O-Bindung her, wodurch die Verbindung den Charakter eines wahren Salzes erhält, d. h. disso-



Dass das verschiedene Verhalten nicht etwa auf einer verschiedenen Molekulargröße in dissociirenden und nicht dissociirenden Lösungsmitteln beruht, haben wir durch eine Molekulargewichtsbestimmung des Salzes in ätherischer Lösung erwiesen, nach welcher dem Körper in dieser Lösung das einfache Molekulargewicht zukommt:

| g Subst. in 14.33 g Lösungsmittel | A     | M gef. | M ber. |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|
| 0.4975                            | 0.133 | 548    | 500.6  |
| 1.2808                            | 0.378 | 496    |        |

Entsprechend dem von Hantzsch<sup>1)</sup> eingeführten Begriff »Pseudosäure« könnte man beide Zustände des Quecksilbernitroforms als den des wahren Salzes (in wässriger Lösung) und den des Pseudosalzes (in nicht dissociirenden Medien) unterscheiden.

Nach Allem lassen sich demnach von den wichtigsten Bindungsformen des Quecksilbers in den Salzen desselben die Hg-O Bindungen von Hg-C- und Hg-N-Bindungen scharf unterscheiden, und es ist das

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 580.

Studium der Hg-Verbindungen als diagnostisches Mittel zur Erforschung der Natur der Wasserstoffverbindungen häufig von Interesse. — Wir werden nach denselben Gesichtspunkten und Methoden noch andere Hg-Verbindungen untersuchen und die Resultate im Zusammenhang später an anderer Stelle mittheilen.

---

**209. W. Autenrieth und K. Wolff: Zur Kenntniss des Trimethylenmercaptans und der Trimethylendisulfone.**

[Mittheilung aus der medic. Abtheilung des Universitätslaboratoriums zu Freiburg i/B.]

(Eingegangen am 1. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Von den zweiwerthigen Mercaptanen ist bisher nur das Aethylenmercaptan wiederholt dargestellt und von Victor Meyer<sup>1)</sup>, sowie von H. Fasbender<sup>2)</sup> eingehender untersucht worden. Das Methylenmercaptan,  $\text{CH}_2(\text{SH}_2)$ , scheint ebenso wenig wie das Methylenglykol im freien Zustande zu existiren, wohl aber sind Aether desselben, wie  $\text{CH}_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$  erhalten worden. -- Seit einiger Zeit mit einer Untersuchung über cyclische schwefelhaltige Verbindungen beschäftigt, schien uns das Trimethylenmercaptan die geeignete Substanz zu sein, welche durch entsprechende Condensationen zu den gewünschten Körpern führen musste. Wir haben dieses Mercaptan in der letzten Zeit wiederholt in grösserer Menge in Händen gehabt, dasselbe näher untersucht, und einige neue Abkömmlinge von demselben dargestellt, über die wir im Folgenden kurz berichten wollen. — Hagelberg<sup>3)</sup> hat das Trimethylenmercaptan zuerst dargestellt und gelegentlich seiner Untersuchungen über Rhodanverbindungen kurz erwähnt; es wurde von ihm bei der Reduction des Trimethylenrhodanids,  $\text{NC} \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{CN}$ , mit Zink und Salzsäure erhalten. Von diesem Verfahren der Darstellung des Trimethylenmercaptans haben wir abgesehen, weil dem Ausgangsmaterial höchst unangenehme physiologische Wirkungen zukommen. Nach Hagelberg (l. c.) soll nämlich das Trimethylenrhodanid zum Niesen reizen, auf der Haut heftiges Brennen und selbst Entzündungen hervorrufen. Aus diesem Grunde wurde von uns der übliche Weg zur Gewinnung der Mercaptane eingeschlagen und Trimethylenbromid mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat in Reaction gebracht. Bei dem ersten Versuch wurde nach dem von Fasbender<sup>4)</sup> für die Darstellung des Aethylenmercaptans gegebenen Verfahren gearbeitet, das Destillat mit frisch gefälltem Bleihydroxyd

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 3264.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 20, 461.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 53, 1083.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 261.