

## 252. Eine Substanz von äusserster Gefährlichkeit: Hydrazinnickelperchlorat

von Bernhard Maissen und G. Schwarzenbach.

(15. VIII. 51.)

Ein kurzer Artikel von *Gilbert & Evans*<sup>1)</sup>: „Complex Formation between Nickel Ion and Hydrazin in Solution“, veranlasst uns, die folgenden Versuche bekannt zu geben. Zur Entscheidung der Frage, ob das Hydrazin als Chelatpartner dienen kann, oder ob der Dreiring, der sich dabei bilden müsste, unstabil ist, so dass immer nur ein einziges der beiden Stickstoffatome von  $N_2H_4$  an ein und dasselbe Metallatom angelagert werden kann, sollten Gleichgewichtsmessungen ausgeführt und die festen Hydrazinkomplexe röntgenographisch untersucht werden. Für derartige Untersuchungen ist aber die Schwerlöslichkeit, die den meisten Hydrazinkomplexen<sup>2)</sup> eigen ist, hinderlich. Sie verunmöglicht die Herstellung genügend konzentrierter Lösungen für die Gleichgewichtsmessungen und bedingt, dass die beim Zusammengeben von Metallsalz und Hydrazin ausfallenden Niederschläge schlecht kristallisiert sind, so dass sie sich nicht gut für die röntgenographische Untersuchung eignen. Wir glauben, dass die erwähnte Schwerlöslichkeit davon herröhrt, dass jede Hydrazinmolekel je zwei Metallkationen zusammenhält, so dass das Gitterwerk eines polynuklearen Komplexes entsteht, in dessen Hohlräumen die Anionen sitzen.

Um diese Schwierigkeiten zu beheben, wurde nach besser löslichen Hydrazinkomplexen gesucht und diese in den Perchloraten gefunden.

Wenn man Lösungen von Metallperchlorat mit Hydrazin versetzt, so entstehen zunächst keine Niederschläge. Solche homogene Gemische, speziell von Nickelperchlorat mit 3—4 Molen Hydrazin (die Konzentration des Nickels betrug etwa 0,5 Mol/Liter), wurden deshalb zubereitet und daraus konnten durch langsames Zutropfen von Alkalisulfat und Alkalihalogenid gut kristallisierte Präparate von  $\{Ni(N_2H_4)_3SO_4\}$ ,  $\{Ni(N_2H_4)_2Cl_2\}$  und  $\{Ni(N_2H_4)_2Br_2\}$  ausgefällt werden.

Bei längerem Stehen solcher Lösungen von Nickelhydrazinperchlorat bildete sich einige Male auch ein blassblauer Niederschlag, der durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht werden konnte. Eine kleine Menge dieses Niederschlags wurde auch abfiltriert, um seine explosiven Eigenschaften zu untersuchen, die natürlich vorauszusehen und in der Literatur auch erwähnt sind<sup>3)</sup>. Das mit Alkohol gewaschene und an der Luft getrocknete Pulver explodierte beim Hineinhalten in die Flamme auf einer Spatell-

<sup>1)</sup> Am. Soc. **73**, 3516 (1951).

<sup>2)</sup> H. Funk & F. Binder, Z. anorg. Ch. **159**, 121 (1926).

<sup>3)</sup> Friedrich & Vervoort, Z. ges. Schiess.-Sprengstoffwes. **21**, 49, 65, 84, 103, 143 (1926).

spitze nach anfänglichem Sintern mit scharfem Knall. Der Körper war jedoch durch Schlagen mit einem Hammer nicht zur Detonation zu bringen. Seine Handhabung in verdünnt wässriger Suspension schien demnach keineswegs gefährlich zu sein.

Am 4. April d.J. stand in einer unserer Kapellen ein Erlenmeyerkolben von 300 cm<sup>3</sup>, in welchem 5 Tage vorher eine Lösung von 0,2 Molen Nickelperchlorat in 150 cm<sup>3</sup> Wasser mit 0,7 Molen Hydrazin versetzt worden war. Aus dieser Lösung sollte wiederum das Nickelhydrazinsulfat, diesmal in besonders grossen Kristallen, ausgefällt werden. Beim Stehen hatte sich aber der blaue Niederschlag gebildet, mit dem wir wohlvertraut zu sein glaubten. Um diesen wieder in Lösung zu bringen, wurden nochmals etwa 150 cm<sup>3</sup> Wasser zugegeben, was den Kolben nahezu auffüllte, und nun ein Glasstab eingeführt, um den Niederschlag aufzurühren. Sobald dieser den Bodenkörper berührte, erfolgte eine Explosion mit grosser Brisanz, die den einen von uns (*B.M.*) schwer verstümmelt hat.

Dass ein Körper selbst in verdünnter Suspension beim blossem Berühren derart furchtbar reagiert, ist eine sehr seltene Erscheinung. Sie war nach den gemachten Erfahrungen besonders unerwartet. Der gefährliche Niederschlag sah nicht anders aus und war offenbar auch nicht besser kristallin als derjenige, den wir vorher in Händen hatten. Vielleicht ist aus der etwas konzentrierteren Lösung eine aktive Form des Stoffes mit starken Gitterstörungen ausgefallen. Auf alle Fälle zeigt die Erscheinung, dass die Perchlorate der Metallhydazinkomplexe äusserst perfide Stoffe sind, die nur mit grosser Vorsicht gehabt werden sollten.

#### Zusammenfassung.

Selbst in verdünnter, wässriger Suspension zeigt Hydrazin-nickelperchlorat eine äusserst gefährliche Explosivität.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

### 253. Enzymatische Peptidsynthese.

2. Mitteilung<sup>1)</sup>.

#### Isolierung von enzymatisch gebildetem L-Methionyl-L-methionin und L-Methionyl-L-methionyl-L-methionin ; Vergleich mit synthetischen Produkten.

von M. Brenner und R. W. Pfister.

(15. VIII. 51.)

Im Reaktionsgemisch von DL-Methionin-isopropylester, Wasser und Chymotrypsin bzw. Chymotrypsinkonzentraten ist papierchromatographisch das Vorliegen von Methioninisopropylester, Methionin, Methionindipeptid und Methionintripeptid nachgewiesen worden<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> 1. Mitteilung: M. Brenner, H. R. Müller & R. W. Pfister, Helv. 33, 568 (1950).