

369. K. A. Hofmann und E. C. Marburg: Verbindungen von Hydrazin mit Quecksilbersalzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium d. kgl. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Seit längerer Zeit sind wir mit einer ausführlichen Untersuchung der Quecksilberstickstoffverbindungen beschäftigt und haben in vieler Beziehung neue Resultate erlangt, die wir an anderer Stelle ausführlich mittheilen wollen.

Wir sind unter anderem zu dem Schlusse gekommen, dass entgegen den bisher bestehenden Annahmen dem schmelzbaren Präcipitat die Formel $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ statt $\text{Hg}_2\text{NCl} \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl}$ ¹⁾ zukomme, dass er also der Klasse der Metallammoniaksalze einzureihen sei. Die Monoammoniakverbindung $\text{HgCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ist bei Gegenwart von Wasser nicht beständig, sondern spaltet Salzsäure ab und liefert den unschmelzbaren Präcipitat, für den nach unseren Resultaten die Formeln $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{HgCl}$ oder $\text{Hg} \cdot \text{NH}_2\text{Cl}$ in Frage kommen.

Zu diesem Falle, wo ein Metallammoniaksalz unter Austritt von Salzsäure in eine Metallamidverbindung oder in das Salz eines zweifach durch Metall substituirten Ammoniums übergeht, fanden wir eine Parallele in den bisher unbekanntenen Quecksilberhydrazinverbindungen.

T. Curtius und F. Schrader²⁾ haben durch Zusatz von Ammoniak zu einer gemischten Lösung von Quecksilberchlorid und Diammoniumchlorid einen gelblichen Niederschlag gefällt, der sich aber so schnell zersetzte, dass sie ihn nicht isoliren konnten.

Wir erhielten:

1. $\text{N}_2\text{H}_4\text{HgCl}_2$; 2. $\text{N}_2\text{H}_2\text{Hg}_2\text{Cl}_2$; 3. $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$;
4. $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

$\text{N}_2\text{H}_4\text{HgCl}_2$. Zu einer Lösung von Quecksilberchlorid in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether fügt man eine eben solche Lösung von Hydrazinhydrat. Es fällt sogleich ein weisser Körper in käsigen Klumpen, der beim Schütteln krystallinische Beschaffenheit annimmt. Man saugt unter Ausschluss von Wasser möglichst schnell ab, wäscht mit abs. Aether und trocknet im Vacuum. In völlig trockenem Zustande ist die Verbindung ziemlich beständig; bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wird sie grau.

Der ganz reine Körper löst sich in Mineralsäuren leicht und vollkommen klar auf; ist er aber schon etwas zersetzt, so bleibt eine

¹⁾ Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. II, 2.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 50, 333.

Trübung von Quecksilberchlorür. Beim Erhitzen erfolgt schnelles Aufzischen, aber niemals Explosion.

Analyse: Ber. für $N_2H_4HgCl_2$.

Procente: Hg 66.01, Cl 22.43, N 9.24, H 1.32.

Gef. » » 66.63, » 22.55, » 8.71, » 1.91.

Diese Verbindung reiht sich den von Curtius und Schrader dargestellten Körpern $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$, $CdCl_2 \cdot 2N_2H_4$, $ZnSO_4 \cdot 2N_2H_4$, $NiSO_4 \cdot 3N_2H_4$ an; sie ist ein Anhydrid zu den Metallammoniaksalzen.

$N_2H_2Hg_2Cl_2$ entsteht aus dem eben beschriebenen $N_2H_4HgCl_2$ durch Schütteln mit Wasser, wobei die weisse Farbe in hellgelb übergeht. Bequemer fällt man den Körper aus der gemischten wässrigen Lösung von Hydrazinsulfat oder -chlorid und Sublimat mit Natriumacetat. Die zuerst sich bildenden, fast reinweissen Flocken werden in wenigen Sekunden zu einem schwach gelben, schweren Niederschlag. Dieser muss schnell abfiltrirt und mit absolutem Alkohol und Aether getrocknet werden, da er sonst unter Stickstoffentwicklung Quecksilber und Calomel zurücklässt.

Vollkommen trocken explodirt die Verbindung durch Erhitzen, durch Stoss und selbst durch Reibung mit steifem Papier sehr heftig. Die Höhe des Knalls stimmt ungefähr mit der des Knallquecksilbers überein.

Salzsäure und Salpetersäure lösen leicht, Essigsäure etwas schwieriger; doch bleiben stets kleine Mengen von Calomel zurück. Die salzsaure Lösung lässt auf Zusatz von Bicarbonat den Körper wieder fallen, doch lässt auch das so gereinigte Präparat beim Lösen eine erhebliche Trübung zurück. Durch Alkalien und auch Ammoniak erfolgt Zersetzung unter heftiger Stickstoffentwicklung und Quecksilberausscheidung.

Zur Analyse wurde in einer gewogenen Portion die kleine, beim Lösen in verd. Salzsäure zurückbleibende Menge von Quecksilberchlorür abfiltrirt und gewogen, im Filtrat das Quecksilber gefällt.

Die Chlorbestimmung wurde mit Silbernitrat in der salpetersauren Lösung ausgeführt. Zur Stickstoffbestimmung musste mit etwas Alkohol befeuchtet und mit Bleichromat gemischt werden.

Analyse: Ber. für $N_2H_2Hg_2Cl_2$, nach Abzug des Calomels.

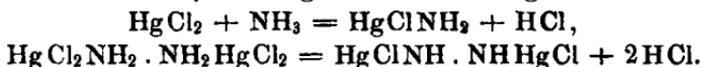
Procente: N 5.59, Hg 79.84, Cl 14.14.

Gef. » » 5.71, » 79.07, » 14.05.

Durch Lösen in Salzsäure, Schütteln mit Benzaldehyd, Extrahiren mit Aether, Eindampfen des Aetherextractes und Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure wurden 4.45 statt 5.59 pCt. Stickstoff als Hydrazinsulfat gewogen. Dadurch ist bewiesen, dass unser Körper nicht etwa eine Verbindung des hypothetischen Imids mit Quecksilberchlorür ist, sondern dass er aus $N_2H_4HgCl_2$ durch Austritt von Salz-

säure und Bildung einer Quecksilberstickstoffbindung entsteht, wonach sich der gleiche Process mit einem zweiten Quecksilberchloridmolekül wiederholt. Beide Quecksilberatome liegen, wie die Löslichkeit in verdünnter Salzsäure beweist, in der Oxydform vor. Das Chlor ist wahrscheinlich an Quecksilber gebunden, da allemal nur das Chlorid entsteht, gleichgültig, ob man Hydrazinchlorhydrat, Sulfat oder Nitrat verwendet und da gerade das Quecksilber Halogene den Resten der Sauerstoffsäuren gegenüber bevorzugt.

Die Analogie der Bildungsweise unserer Verbindung mit der des unschmelzbaren Präcipitats ergibt sich aus folgenden Gleichungen:



$\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ entsteht aus einem wässrigen Gemisch von Hydrazinnitrat und Merkurinitrat als anfangs käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag, der nach kurzem Schütteln fein krystallinisch wird. Er ist nicht explosiv, sondern verzischt beim Erhitzen unter Stickoxydbildung mit schwach leuchtender Flamme, reagirt sauer auf Lakmus und löst sich in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure.

Analyse: Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Procente: N 15.72, H 1.12, Hg 56.18.

Gef. » » 15.25, » 1.24, » 56.40.

Mit Natronlauge unter Zusatz von Quecksilberchlorid (als Oxydationsmittel) erhitzt, liefert die Verbindung 7.782 pCt. Stickstoff statt 7.86 pCt., welche sich für den Hydrazinstickstoff berechnen. Zweifellos liegt hier das Analogon des zuerst erwähnten Quecksilberchloridderivates vor. Dass zum Unterschiede hiervon durch Wasser keine explosive Substanz entsteht, hat wohl einen ähnlichen Grund wie die bekannte Thatsache, dass Merkurinitrat und Ammoniak in verdünnter wässriger Lösung nicht das Analogon des unschmelzbaren Präcipitats geben.

$\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$. Lässt man auf Hydrazinnitrat in wässriger Lösung Merkurinitrat einwirken, so fällt ein amorpher, weisser Körper, der in schwach salpetersaurer Lösung haltbar ist. Durch reines Wasser wird er unter Quecksilberausscheidung schnell grau. Beim Erhitzen im Rohr erfolgt schwaches Verzischen, keine Explosion. Angezündet verschwindet der Körper unter Rauchbildung. Lakmus wird geröthet.

Analyse: Ber. für $\text{N}_2\text{H}_4\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$.

Procente: N 10.07, Hg 71.94, H 0.71.

Gef. » » 9.99, 10.07, » 71.51, » 0.88.

Durch Kochen mit Quecksilberchlorid und Natronlauge werden 5.14 pCt. Stickstoff entwickelt, statt der aus dem Hydrazingehalt abzuleitenden Menge von 5.03 pCt.

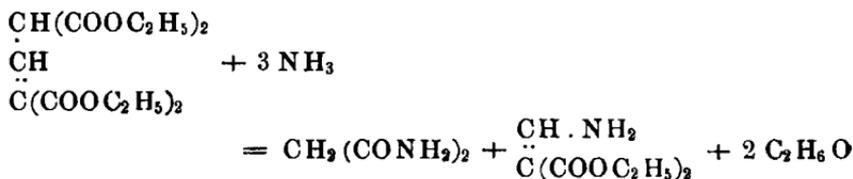
Diese Verbindung beansprucht darum besonderes Interesse, weil zu ihr kein Analogon in der Ammoniakreihe existirt; denn alle aus Merkursalzen mit Ammoniak entstehenden Präparate sind Gemenge der entsprechenden Merkurverbindung mit metallischem Quecksilber¹⁾.

Wir werden an anderer Stelle auf die Structur dieser Verbindungen näher zu sprechen kommen.

370. S. Ruhemann und A. S. Hemmy:
Weitere Studien über den Dicarboxylglutaconsäureester.

(Eingegangen am 13. August.)

Nachdem der Eine von uns in Gemeinschaft mit R. S. Morrell²⁾ die Beobachtung gemacht hatte, dass der Dicarboxylglutaconsäureester unter dem Einflusse des Ammoniaks bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Sinne der Gleichung:



gespalten wird, ist das Verhalten dieses Esters Basen gegenüber des öfteren³⁾ in meinem Institute untersucht worden. War es zunächst das Bestreben, die sich abspielenden Zersetzungs Vorgänge für die Synthesen heterocyclischer Verbindungen zu verwerthen, so war doch auch das Augenmerk darauf gerichtet, einer Erklärung für die Spaltung des Esters nachzuspüren. Mit Studien, welche das gleiche Ziel verfolgen, ist auch Guthzeit beschäftigt. Auf seine Veranlassung hat Bond⁴⁾ die Einwirkung von Anilin auf den Dicarboxylglutaconsäureester zu einer Zeit untersucht, wo Ruhemann und Morrell⁵⁾ gleichfalls diese Reaction studirten, deren Ergebniss in vollster Analogie steht mit den Resultaten, welche das Studium der Einwirkung des Ammoniaks, des Hydrazins und Phenylhydrazins, sowie anderer primärer Basen auf den Ester geliefert hat.

¹⁾ Barfoed, Journ. pr. Chem. [2] 39, 201, und Pesci, Gazz. chim. 21, II, 569.

²⁾ Journ. Chem. Soc. 59, 743.

³⁾ Ruhemann und Morrell, Journ. Chem. Soc. 61, 791; diese Berichte 27, 2743; Ruhemann, diese Berichte 27, 1658; 30, 1083.

⁴⁾ Ann. d. Chem. 285, 108.

⁵⁾ Diese Berichte 27, 2743.