

492. L. Vanino und F. Treubert: Zur Bestimmung der Quecksilberoxydsalze.

[Mittheilung aus dem ehem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 26. November.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichteten wir über die Einwirkung des sehr kräftigen Reduktionsmittels — Unterphosphorige Säure — auf Quecksilberoxydsalze in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd. Es hatte sich herausgestellt, dass auf Grund dieser Reaction eine quantitative Bestimmung der genannten Salze möglich ist. Anschliessend an diese Untersuchungen haben wir nun auch die Einwirkung der phosphorigen Säure bei Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd studirt und gefunden, dass auch diese Reaction bei höherer Temperatur in kürzester Zeit quantitativ verläuft. Phosphorige Säure scheidet bekanntlich nach zwölfstündigem Stehen in der Kälte aus Quecksilberchloridlösung Calomel aus; Wärme, die den Process beschleunigen würde, ist wegen Bildung von elementarem Quecksilber zu vermeiden. Nimmt man nun diese Reaction in Gegenwart von Wasserstoffsperoxyd vor, so zeigt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür selbst bei Wasserbadtemperatur beständig, und die vollständige Abscheidung des Calomels vollzieht sich, wie wir uns durch die Untersuchung des Filtrates überzeugten, in wenigen Minuten.

Darauf gründet sich beiliegendes Verfahren. Die Reaction führt man in der Weise aus, dass man die quecksilberoxydhaltige Flüssigkeit mit überschüssigem Wasserstoffsperoxyd²⁾ vermischt, mit phosphoriger Säure versetzt und auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich der gebildete Niederschlag zusammengeballt und die überstehende Flüssigkeit geklärt hat. Hierauf sammelt man den Niederschlag auf einem bei 105° getrockneten Filter und verfährt nach bekannter Weise.

Analytische Belege.

Die Lösung enthielt 0.6773 HgCl₂ = 0.5888 HgCl in 10 ccm.

- | | | | | |
|---------------------|-------------|--------------|------------|--------------|
| 1. Versuch gefunden | 0.5897 HgCl | = 73.96 pCt. | Theorie Hg | = 73.85 pCt. |
| 2. " " | 0.5888 " " | = 73.85 " " | " " | = 73.85 " " |
| 3. " " | 0.5900 HgCl | = 74.01 " " | " " | = 73.85 " " |

II. Lösung. Dieselbe enthielt 0.3559 HgCl₂ in 10 ccm.

- | | | | | |
|---------------------|--------------|---------------|---------|------------|
| 4. Versuch gefunden | 0.30926 HgCl | = 73.82 pCt., | Theorie | 73.85 pCt. |
| 5. " " | 0.30986 " " | = 73.97 " " | " " | 73.85 " " |

Diese Beispiele mögen genügen, die Brauchbarkeit obiger Reaction zu quantitativen Bestimmungen zu beweisen.

¹⁾ Diese Berichte 30, 14.

²⁾ Wir benutzten hierzu das unter den Namen Hydrog. peroxyd. medic. vorkommende Handelsproduct, welches Salzsäure enthielt.

Die kurze Zeitdauer der Ausführung spricht für die Methode. Wie das Wasserstoffsperoxyd wirken auch andere Oxydationsmittel, z. B. verdünnte Salpetersäure und Chlorwasser. Diese Zusätze sind jedoch ohne praktische Bedeutung, da dieselben im Ueberschusse eine lösende Einwirkung auf das gebildete Calomel besitzen. Bei vorsichtigem Zusatz berechneter Mengen sind gleichwohl quantitative Bestimmungen möglich. So ergeben z. B. Versuche mit verdünnter Salpetersäure folgende Zahlen.

Die Lösung enthielt 0.3555 HgCl_2 in 10 ccm.

- | | | | | | | | | | |
|----|----------|---------|------|---|-------|----------|---------|-------|------|
| 1. | Gefunden | 0.30887 | HgCl | = | 73.73 | pCt. Hg, | Theorie | 73.85 | pCt. |
| 2. | » | 0.31000 | » | = | 74.00 | » | » | 73.85 | » |

493. A. Michaelis: Ueber unsymmetrische Alkylphenylhydrazine und einige Derivate derselben.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 23. November.)

Im Jahre 1887 habe ich in Verbindung mit B. Philips¹⁾ gezeigt, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine bequem durch Einwirkung von Alkylbromid auf Natriumphenylhydrazin erhalten lassen. Es ist hierbei nicht zu vermeiden, dass dem Rohproduct etwas zurückgebildetes Phenylhydrazin, sowie etwas Anilin anhängt, welche Basen durch Auflösen in concentrirter Salzsäure und Abfiltriren der ausgeschiedenen Salze entfernt werden. Später beobachtete ich, dass die salzsauren Salze der unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer löslich in Benzol sind, während sich in diesen Flüssigkeiten salzsaures Phenylhydrazin nicht, oder doch fast nicht, löst. Es war demnach leicht, durch Umkrystallisiren die salzsauren Salze der Alkylphenylhydrazine völlig rein zu erhalten. Da nun möglicherweise den früher durch concentrirte Salzsäure gereinigten Alkylphenylhydrazinen noch Spuren der genannten Basen anhängen konnten, die freilich durch die Analyse nicht mehr nachweisbar waren, so habe ich neuerdings die früher untersuchten Hydrazine nochmals darstellen und nach der genannten, unten näher beschriebenen Methode reinigen lassen.

Die nicht unerheblichen Mengen der so gewonnenen Hydrazine wurden dazu benutzt, um noch nicht bekannte Derivate derselben, wenn auch nach bekannten Methoden, darzustellen.

Ich hebe hierbei hervor, dass sich die unsymmetrischen Alkylphenylhydrazine in guter Ausbeute sehr leicht nach dieser Methode

¹⁾ Diese Berichte 20, 2485; Ann. d. Chem. 252, 270.