

In letzter Zeit neigt man, nach dem Vorgange Werner's, dazu, die Doppelsalze nicht mehr als »Molekülverbindungen«, sondern mehr unitarisch, als Verbindungen von Metallen mit Metall-Säure-Complexen aufzufassen. Gemäss dieser Betrachtungsweise käme bei den sehr einfachen Verhältnissen, die nach Obigem für die besprochenen Doppelsalze des Cadmiums gelten, dem Cadmium in diesen Salzen die »Coordinationszahl« 3 und 6 zu, Erstere in den gegen Wasser stabilen, Letztere in den durch Wasser zersetzlichen Verbindungen¹⁾. Es bezieht sich dies jedoch nur auf die Chlorokörper, und die Frage verdient Erörterung, ob bei Einführung anderer, insbesondere schwächerer Säuren in den gleichen Complex nicht Aenderungen und Complicationen dieser Verhältnisse auftreten. Das vorliegende experimentelle Material zur Beantwortung dieser Frage ist spärlich; ich gedenke, zur Erweiterung desselben zunächst die entsprechenden Doppelverbindungen mit Cyaniden, Rhodaniden und Chloracetaten auf Zusammensetzung und Zersetzlichkeit näher zu prüfen. —

Bei der Ausführung einer grösseren Anzahl der oben mitgetheilten Analysen hat mir Hr. cand. chem. Grewe dankenswerthe Hilfe geleistet.

205. H. Ley und K. Schaefer: Beiträge zur Chemie des Quecksilbers. III.¹⁾

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Zur Constitution der Quecksilbersäure-Amide und -Imide.

Verschiedene Probleme, besonders die auf Tautomerie bezüglichen, regen die Entscheidung über die Art der Bindung des Metalls in verschiedenen Metallsalzen, bezw. Metallverbindungen an. In der Mehrzahl der Fälle sind diese Fragen noch ungelöst; am besten unterrichtet ist man über die Bindung des Metalls in den Quecksilbersalzen. Frühere Untersuchungen²⁾ haben ergeben:

¹⁾ Das Cäsiumchlorid scheint von den anderen Gliedern der isomorphen Untergruppe des Kaliums insofern eigenthümlicher Weise abzuweichen, als es nach den Untersuchungen von Wells und Walden (Z-itschr. für anorgan. Chem. 5, 266 [1894]) mit CdCl_2 Verbindungen des Typus 1 : 1, $\text{CsCl} \cdot \text{CdCl}_2$, und 2 : 1, $2\text{CsCl} \cdot \text{CdCl}_2$, liefert, analog dem Natrium, von dem ein Doppelsalz $2\text{NaCl} \cdot \text{CdCl}_2$ bekannt ist.

²⁾ Erste Mitth., diese Berichte 32, 1357 [1899]; zweite Mitth., diese Berichte 33, 1010 [1900].

1. Die Quecksilber-Sauerstoff-Bindung ist durch eine geringe Atomaffinität charakterisirt; daher leichte Spaltung und Umsetzung dieser Salze. Schon bei gewöhnlicher, mehr bei höherer Temperatur sind die Salze hydrolytisch gespalten. Die elektrische Leitfähigkeit der Quecksilber-Sauerstoff-Salze geht derjenigen der Säuren parallel.

Ist die Säure äusserst schwach, so kommt es in Folge starker Hydrolyse überhaupt nicht zu einer Salzbildung; so scheinen Quecksilberalkylate nicht existenzfähig zu sein. Nach allen bisherigen Erfahrungen ist es für Quecksilber-Sauerstoff-Salze charakteristisch, dass sie mit Jodkalium und Natronlauge die typischen Reactionen des Hg^{++} -Ions liefern, da selbst für schwer lösliche Salze dieser Klasse die Hg^{++} -Ionenconcentration in der Regel grösser ist, als die für das Löslichkeitsproduct von HgO bezw. HgJ_2 erforderliche.

2. Die Affinität zwischen Quecksilber und Stickstoff ist in den meisten Verbindungen bedeutend stärker. Die betreffenden Salze sind meist sehr beständig und auch bei höherer Temperatur nicht hydrolytisch gespalten. Typische Beispiele für diese Verbindungen sind die Quecksilber-Säure Amide, bezw. -Imide. Diese und ähnliche »Salze« sind durch das Fehlen fast jeglicher elektrolytischen Dissociation ausgezeichnet. Mit Natronlauge bleibt die Ionenreaction aus; Jodkalium bewirkt meist langsame und höchst wahrscheinlich unvollständige Fällung von Quecksilberjodid.

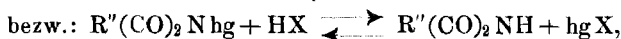
Die verschiedene Art der Bindung wird höchst wahrscheinlich auch in den Bildungswärmen der Salze mit Quecksilber-Stickstoff- und -Sauerstoff-Verkettung zum Ausdruck kommen; hierüber liegen eingehende Versuche noch nicht vor.

Die bei anderen Metallen in diesem Maasse nicht wieder zu treffende grosse Atomaffinität zwischen Quecksilber und Stickstoff hängt vielleicht mit der geringen Haftintensität des Quecksilbers zusammen, wodurch sich nach Abegg und Bodländer¹⁾ auch die grosse Tendenz des Quecksilbers zur Bildung von Complexionen erklärt.

Die Grösse der Atomaffinität zwischen Quecksilber und Stickstoff wird natürlich auch vom Bau des Anions abhängen.

Um uns über diese Fragen zu orientiren, haben wir einige Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen auf ihr Verhalten gegen starke Säuren untersucht.

Diese Reactionen:



führen in einigen Fällen zu gut definirten Gleichgewichtszuständen.

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 471.

Es soll unsere Aufgabe sein, durch Messung des Gleichgewichtszustandes die Grösse der Spaltung des Quecksilbersalzes durch die Säure zu ermitteln, womit annähernd ein Maassstab für die Stärke der Quecksilber-Stickstoff-Bindung gegeben sein dürfte, denn wie an anderer Stelle nachgewiesen werden soll, ist die Spaltung des Quecksilbersalzes um so kleiner, je geringer die Dissociation desselben ist¹⁾.

Man hat also in der Bestimmung des Gleichgewichtszustandes ein Mittel, die Dissociation des gebildeten Quecksilber-Stickstoff-Salzes zu schätzen. Diese Methode dürfte die mittels elektrometrischer Bestimmungen gewonnenen Resultate hinsichtlich der Dissociation der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen in wünschenswerther Weise ergänzen. Denn die mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen Resultate sind nicht immer eindeutig. Die genannten Salze wie $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{Hg}$ etc. sind, wie ihre alkalische Reaction anzeigt, auch schwache Basen. Man misst also bei Leitfähigkeitsbestimmungen sicher auch OH^- -Ionen neben Hg^{++} -Ionen.

Ist das Anion $\text{X} = \text{Chlor}$, so lässt sich der Gleichgewichtszustand und damit die Spaltung durch eine Leitfähigkeitsmessung feststellen, weil in diesem Falle das sehr schwach dissociirte Quecksilberchlorid gebildet wird, und im wesentlichen nur die Salzsäure an der Leitung des Stromes theilnimmt, z. B.:



Die beobachtete Leitfähigkeit giebt also direct ein Maass für die Grösse der Spaltung an. Diese Methode wird auch noch bei anderen Gleichgewichten zwischen Metallsalzen und Säuren mit Erfolg anwendbar sein.

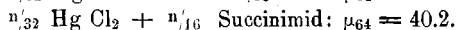
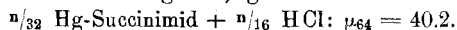
Wir constatirten zunächst, dass — wie natürlich zu erwarten war — die Reactionen:



zu demselben Gleichgewichtszustande führen, und zwar stellt sich dieser in beiden Fällen unmessbar schnell ein; dies ist insofern von Interesse, als sich die Reaction zwischen äusserst wenig dissociirten Salzen abspielt, bei denen eine Umsetzung häufig eine messbare Zeit beansprucht.

¹⁾ Die theoretische Behandlung dieses Gleichgewichts hat gezeigt, dass der Spaltungsgrad sowohl von der Dissociationsconstanten der Wasserstoffverbindung, des Amids resp. Imids, als auch von der des Quecksilbersalzes abhängig ist. Letzterer Einfluss scheint aber zu überwiegen.

Die molekulare Leitfähigkeit¹⁾ gleicher Volumina:

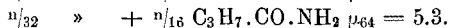
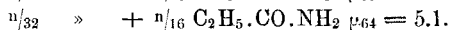
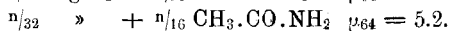
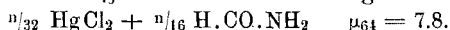


In den meisten Fällen wurde deshalb so verfahren, dass nicht das Quecksilber-Säure-Amid bzw. -Imid durch die Säure, sondern das Quecksilberchlorid durch das Säure-Amid bzw. -Imid zerlegt wurde. Dieses Verfahren verdiente den Vorzug, weil die Amide etc. leichter in erforderlicher Reinheit gewonnen werden können, als die betreffenden Quecksilbersalze.

I. Zerlegung von Quecksilber-Säureamiden.

Der Gleichgewichtszustand zwischen einem Quecksilber-Säureamid und Salzsäure stellt sich derartig ein, dass Ersteres fast vollständig in Quecksilberchlorid übergeführt wird.

So war die Leitfähigkeit eines Gemisches gleicher Volumina:



Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Quecksilbersalze der homologen Säureamide durch Salzsäure annähernd in gleichem Grade zerlegt werden.

Mit grösster Wahrscheinlichkeit ist die Dissociation dieser Quecksilber-Säureamide gleich, da auch die freien Amide kaum Unterschiede in der Dissociation aufweisen. Die Atomaffinität zwischen Quecksilber und Stickstoff erfährt also keine wesentliche Beeinflussung durch die Länge der Kohlenstoffkette.

Bei dieser Gelegenheit wurde das Quecksilber-Butyramid neu dargestellt. Das Salz entsteht in bekannter Weise durch Eintragen von frisch gefällttem Quecksilberoxyd in eine gesättigte, wässrige Lösung von Butyramid.

Das Präparat wurde aus Wasser umkrystallisiert und stellt eine weisse krystallinische Masse dar, deren wässrige Lösung beim Erwärmen geringe Zersetzung erleidet.

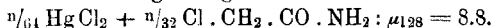
0.4495 g Subst.: 0.2802 g HgS. — 0.3461 g Subst.: 0.2145 g HgS.

$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2\text{Hg}$. Ber. Hg 53.7. Gef. Hg 53.7, 53.3.

Auch bei substituirten Quecksilber-Säureamiden ist die Spaltung durch Salzsäure von derselben Grössenordnung.

Wir wählten Chloracetamid als Beispiel eines im Kohlenstoffkern substituirten Säureamids.

Leitfähigkeit gleicher Volumina:

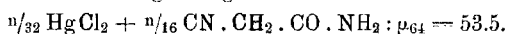


¹⁾ In neuen Einheiten ausgedrückt vgl. Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen.

Unter Berücksichtigung der grösseren Verdünnung des Systems ist die Abweichung von den früheren Fällen unbedeutend.

Während obige Substitutionen nur einen untergeordneten Einfluss auf den Zersetzungsgrad bedingen, bewirkt die Einführung der Cyangruppe in die Methylgruppe des Acetamids eine bedeutende Abweichung.

Leitfähigkeit gleicher Volumina:



Dieser hohe Werth deutet auf ein anomales Verhalten des Cyanacetamids hin, und in der That zeigte der Versuch, dass Quecksilberoxyd auf dieses Amid anders einwirkt als auf die bisher untersuchten Amide: Cyanacetamid löst mehr Quecksilberoxyd, als der Formel $(\text{CN} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})_2 \text{Hg}$ entspricht.

Eine wässrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyanacetamid wurde bei gewöhnlicher Temperatur mit 1 Mol.-Gew. frisch gefällten Quecksilberoxyds geschüttelt. Letzteres wandelte sich allmählich in ein weisses, amorphes Pulver um, und nach dreitägigem Schütteln konnten unter dem Mikroskop keine gelben Partikel mehr entdeckt werden.

Bei dieser Gelegenheit wurde die Beobachtung gemacht, dass die Reactionsfähigkeit des gelben Quecksilberoxyds ausserordentlich von den Bedingungen abhängt, unter welchen die Fällung erfolgt. Besonders wirksam ist das Oxyd, wenn es aus einer verdünnten Lösung von Sublimat bei 0° mit einer ebenfalls abgekühlten Natronlauge gefällt wird. Mit einem solchen Präparat war die Reaction mit Cyanacetamid schon nach 1 Stunde beendet. Ein Hinweis auf diese ungleich grössere Wirksamkeit eines bei 0° gefällten Oxyds — die Reactionsfähigkeit erklärt sich wohl durch die Verfeinerung des Kornes und die dadurch bedingte grössere Löslichkeit — scheint uns mit Rücksicht auf manche präparative Zwecke nicht unwesentlich zu sein.

Verschiedene Präparate, die mit einem bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Quecksilberoxyd dargestellt waren, zeigten folgenden wechselnden Quecksilbergehalt in Procenten

61.0 60.8 65.2 62.5 63.1 62.7 63.2.

Präparate, zu deren Herstellung bei niederer Temperatur gefälltes Quecksilberoxyd verwandt wurde, wiesen einen höheren Quecksilbergehalt auf:

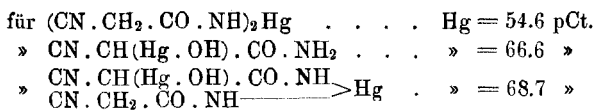
64.9 64.8 pCt.

Noch höhere Zahlen wurden erhalten, wenn in einem Gemisch von $1\frac{1}{2}$ Mol.-Gew. Cyanacetamid und 1 Mol.-Gew. Quecksilberchlorid 1 Mol.-Gew. Natronlauge eingetragen wurde:

66.0 66.2 66.4 66.4 pCt.

In allen Fällen entstanden weisse, körnige, nicht krystallinische Massen, welche in Wasser und organischen Lösungsmitteln völlig un-

löslich sind. Nach den Analysen liegt ein Gemenge von normalem Quecksilbercyanacetamid und einem in der Kohlenstoffkette substituierten Cyanacetamid vor; es berechnet sich



Es scheint dieses Verhalten des Quecksilberoxyds gegenüber dem Cyanacetamid ein neuer Beleg dafür zu sein, dass eine mehrfache Bindung — hier die Cyangruppe — den Eintritt des Quecksilbers in eine Kohlenstoffkette ausserordentlich erleichtert, worauf schon früher von H. Ley¹⁾ hingewiesen wurde.

Die hier erhaltenen Verbindungen sollen noch eingehender untersucht werden.

Aus diesem Verhalten wird man den Schluss ziehen dürfen, dass auch bei der oben studirten Reaction zwischen Quecksilberchlorid und Cyanacetamid Nebenreactionen unter Bildung von Verbindungen wie $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{HgCl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ und anderen statthaben, welche den höheren Zersetzungsgrad des Quecksilberchlorids bedingen.

Die Untersuchung des Zersetzungsgrades des Quecksilberchlorids wurde noch auf einige harnstoffartige Stoffe ausgedehnt.

Leitfähigkeit gleicher Volumina:

$$\frac{n}{32} \text{ HgCl}_2 + \frac{n}{16} \text{ Harnstoff} \quad \mu_{64} = 5.3$$

$$\frac{n}{32} \text{ HgCl}_2 + \frac{n}{16} \text{ Urethan} \quad \mu_{64} = 5.2$$

$$\frac{n}{32} \text{ HgCl}_2 + \frac{n}{16} \text{ Biuret} \quad \mu_{64} = 5.8.$$

Auch hier findet nur eine geringe Zerlegung von demselben Grade wie bei Säureamiden statt.

II. Zerlegung von Quecksilber-Säureimiden.

Im Gegensatz zu den Quecksilber-Säureamiden ist in diesen Verbindungen die Affinität des Metalls zum Stickstoff erheblich stärker; dies geht aus der geringeren Zerlegung mittels Salzsäure deutlich hervor. Wir untersuchten Succinimid und Camphersäureimid; Letzteres stellte uns Hr. Professor Tafel freundlichst zur Verfügung.

Leitfähigkeit gleicher Volumina:

$$\text{I. } \frac{n}{32} \text{ HgCl}_2 + \frac{n}{16} \text{ Succinimid} \quad . . \quad \mu_{64} = 40.2$$

$$\text{II. } \frac{n}{64} \text{ HgCl}_2 + \frac{n}{32} \text{ Camphersäureimid} \quad \mu_{128} = 45.3.$$

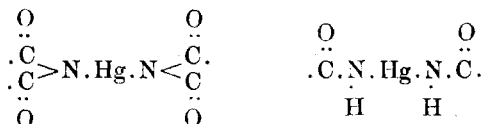
Die Zerlegung ist demnach auch bei dem weit complicirter gebauten Camphersäureimid von gleicher Grössenordnung wie bei dem Succinimid, wenn man berücksichtigt, dass im zweiten Falle das

¹⁾ Diese Berichte 33, 1014 [1900].

System verdünnter ist und der Zerlegungsgrad mit der Verdünnung zunimmt.

Die Beobachtung, dass bei Quecksilber-Säure-Imiden (d. h. Imiden zweibasischer Säuren) im Gegensatz zu den -Amiden die Concentration der Mercurionen kleiner ist, machte auch Kieseritzki¹⁾, welcher die Hg_2^{++} -Concentration durch Messung der Potentiale $\text{Hg} | \text{Hg-Imid}$ und $\text{Hg} | \text{Hg-Amid}$ ermittelte.

Diese Thatsache ist vielleicht so zu deuten, dass die Atomaffinität des Metalls zum Stickstoff durch Häufung der Doppelbindungen in nächster Nähe des Quecksilberatoms bei den Quecksilber-Säure-Imiden grösser ist als bei den -Amiden, wo nur zwei Doppelbindungen vorliegen.

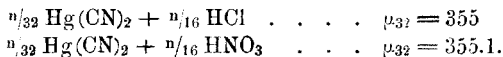


Auch in anderen Fällen, wie bei der Bildung der sehr wenig dissociirten, gefärbten Eisensalze (Eisenchloridreaction), wirken Doppelbindungen anscheinend äusserst günstig²⁾, d. h. die Dissociation des Salzes verringernd.

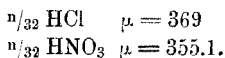
Aus den bisherigen Ergebnissen geht hervor, dass man in manchen Fällen die Untersuchung des Gleichgewichtszustandes zwischen Amid, bezw. Imid und Quecksilberchlorid zur Diagnose auf Amido-, bezw. Imido-Gruppen wird verwenden können.

Schliesslich sei das Quecksilbersalz der Blausäure, welche man ebenfalls als Imidoverbindung auffassen kann, erwähnt. Wie schon früher bekannt, aber nicht exact gemessen, wird dieses Salz durch Säuren äusserst wenig, nach anderen Angaben garnicht, zerlegt.

Wir fanden, dass durch Salzsäure eine sehr geringe, aber immerhin messbare Spaltung eintritt, indem die Leitfähigkeit der Salzsäure nach Zusatz des Quecksilbercyanids etwas abnimmt. In diesem Falle war die geringe Menge freier Blausäure auch durch den Geruch deutlich wahrzunehmen. Salpetersäure hingegen übt, da ihr Mercurisalz weitgehend dissociirt ist, keinen merklichen Einfluss aus.



Die Leitfähigkeit der verwandten Säuren betrug:



¹⁾ Zeitschr. für physikal. Chem. 28, 385.

²⁾ H. Ley, diese Berichte 31. 244 [1898], Fussnote.

Hiernach fällt das Quecksilbercyanid völlig aus der Reihe der Quecksilbersäureimide heraus, und es liegt die Annahme nahe, dass hier keine Quecksilber-Stickstoff-, sondern eine Quecksilber-Kohlenstoff-Bindung vorliegt. Letztere ist auch nach den Untersuchungen Hofmann's durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet. Auch durch die absolut neutrale Reaction unterscheidet sich das Quecksilbercyanid von den früher besprochenen Quecksilber-Säureimiden.

Die Versuche werden in verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

206. H. Ley und K. Schaefer: Ueber Silbersalze von Säureamiden und Säureimiden. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 26. März 1902.)

Während hinsichtlich der Constitution der Quecksilbersäure-Amide und -Imide als Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen in Folge der grossen Atomaffinität zwischen dem Metall und Stickstoff Zweifel wohl nicht mehr bestehen dürften, ist die Frage nach der Natur der für die organische Chemie ungleich wichtigeren Silbersalze von Säure-Amiden resp. -Imiden noch als eine offene zu betrachten.

Von den meisten Autoren, so von Tafel¹⁾ und neuerdings von W. Wislicenus²⁾ wird die Ansicht vertreten, dass in den Silbersäureamiden, z. B. dem Silberbenzamid, das Metall an Sauerstoff gebunden sei.

Bei einer gewissen Aehnlichkeit zwischen Quecksilber und Silber in elektrochemischer Hinsicht — beide Metalle sind Nachbarn in der Spannungsreihe —, könnte man auch beim Silber eine bestimmte, wenn auch weit geringere Atomaffinität zum Stickstoff vermuthen und in den Silbersäureamiden Körper mit Silber-Stickstoff-Bindung erblicken, eine Annahme, mit welcher die Reactionen dieser Salze, z. B. die Bildung von Sauerstoffäthern bei der Alkylierung, ebenfalls vereinbar sind.

Dass thatsächlich eine Metall-Stickstoff-Bindung bei Silbersäureamiden und demnach auch wohl bei -Imiden berücksichtigt werden muss, zeigen Beobachtungen von Titherley³⁾, welcher zwei Silberacetamide darstellen konnte und zwar ein weisses, früher schon bekanntes und ein orangegelbes Salz. Letzteres konnte zwar nicht völlig rein erhalten werden, aber es wurde auf indirectem Wege ziemlich wahrscheinlich gemacht, dass ein Silbersalz des Acetamids vorlag. Titherley sieht letzteres Salz als Silber-Stickstoff-Verbindung an.

¹⁾ Diese Berichte 23, 103 [1890]. ²⁾ Ann. d. Chem. 312, 52.

³⁾ Journ. chem. Soc. 79, 391 [1901].