

Acetylen aus Cyclobuten-dibromid.

Beim Erhitzen von Cyclobuten-dibromid mit gepulvertem Kali auf höhere Temperatur bleibt das zuerst gebildete Monobromid bis zur Badtemperatur 210° fast unverändert. Dann trat lebhaft Gasentwicklung ein und in vorgelegten Absorptionsgefäßen mit Silbernitratlösung rasche Ausfällung von Acetylsilber, während in angeschlossenen Vorlagen mit Bromlösung nur minimale und in einer Vorlage mit Salpeterschwefelsäure gar keine Absorption stattfand. Der Niederschlag von Acetylsilber wurde mit Ammoniak behandelt und getrocknet; er betrug 3.3 g, entsprechend 30 pCt. der theoretisch möglichen Ausbeute an Acetylen.

0.1106 g Sbst.: 0.1320 g AgCl.

C_2Ag_2 . Ber. Ag 89.99. Gef. Ag 89.84.

In der vorgelegten Silbernitratlösung war während der Reaction Schlierenbildung zu bemerken, und die Flüssigkeit zeigte am Schlusse der Operation Kohlenwasserstoffgeruch.

344. K. A. Hofmann: Explosive Quecksilbersalze.

[Mittheilung a. d. chem. Laborat. d. kgl. Akademie d. Wissensch. z. München.]

(Eingegangen am 6. Mai 1905.)

Auf Grund meiner Untersuchungen über quecksilbersubstituirte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde und Säuren bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Quecksilber-Kohlenstoff-Bindungen nur ausnahmsweise explosiven Charakter tragen. Wohl mag die Ansicht van't Hoff's²⁾ zutreffen, dass in dem von mir entdeckten Mercarbid, $HO.Hg(Hg_2O):C.C:(Hg_2O)Hg.OH$, die Bindung von Kohlenstoff an Schwermetall die explosiven Eigenschaften dieser Verbindung mitbedinge; im allgemeinen aber darf man sagen, dass der Eintritt von Quecksilber in Moleküle, die nicht wie Knallsäure oder Acetylen an sich schon endothermischer Natur sind, den Energiegehalt des Systemes zu wenig beeinflusst, um explosive Zersetzungen zu ermöglichen. Hiermit im Einklang steht auch das Verhalten der schon von Frankland und Buckton untersuchten Quecksilberalkyle und

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212 [1898]; 31, 1904 [1898]; 31, 2783 [1898]; 32, 870 [1899]; 33, 1328, 1340 [1900].

²⁾ J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 3. Heft, 107, Braunschweig, Vieweg 1903.

der neuerdings von O. Dimroth dargestellten Quecksilberbenzolabkömmlinge¹⁾.

Nun tritt aber das zweiwerthige Quecksilber bei Umsetzungen mit organischen Molekülen in den meisten Fällen zunächst nur mit einer Valenz an Kohlenstoff, während die zweite noch am Säurerest des betreffenden Salzes haftet.

So kann man indirect, nämlich durch Vermittelung von Quecksilber in Kohlenstoffverbindungen fast alle anorganischen Säuren einführen und durch deren geeignete Wahl Verbrennungseffecte erzielen, die hinter denen der Salpetersäureester, wie Glycerin- oder Cellulose-Nitrat, nicht zurückstehen.

Voran sind hier die Chlorate von Interesse, um so mehr als die directe Bindung von Chlorsäure an Kohlenstoff kaum gelingt.

Zur Darstellung von Chloratodimercuraldehyd löst man gelbes Quecksilberoxyd in einer aus Baryumchlorat bereiteten verdünnten, wässrigen Chlorsäure auf, so zwar, dass ungefähr die Hälfte des Oxydes auch nach längerem Schütteln ungelöst bleibt. Zu dieser, basisches Chlorat enthaltenden, decantirten Mischung setzt man unter Eiskühlung und fortwährendem Schütteln ungefähr so viel alkoholische Aldehydlösung als der Formel entspricht und lässt in der Kälte die Krystallisation vor sich gehen. Je nach der Concentration scheiden sich im Verlaufe einiger Stunden oder Tage farblose, stark glänzende, an beiden Enden spießig zulaufende Prismen ab, die nach der langen Seite gerade Auslöschung und starke Doppelbrechung zeigen.

Die Krystalle explodiren schon beim Schütteln unter der Flüssigkeit mit grösster Heftigkeit, weshalb man sie nur sehr vorsichtig mittels eines weichen Pinsels herausnehmen darf. Erschüttert man 0.2 g der freiliegenden Substanz durch einen schwachen Stoss oder einen elektrischen Funken, oder berührt man sie mit einer Flamme, so erfolgt ein heller, furchtbarer Schlag, während die Unterlage wie von einem aufprallendem Geschoss deformirt wird.

Für eine Verwendung an Stelle von Knallquecksilber, $(\text{CNO})_2\text{Hg}$, im grossen Maassstabe ist die Herstellung und die Handhabung unseres Präparates viel zu gefährlich. Es gelang auch mit der grössten Vorsicht nicht, eine Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung auszuführen, da schon beim Mischen mit pulverigem Kupferoxyd die Krystalle explodirten.

Aus den übrigen analytischen Daten und aus dem Verhalten folgt indess mit Bestimmtheit die Formel eines Chloratodimercuraldehydes, $\text{C}_2\text{Hg}_2\text{ClO}_4\text{H}$.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2154 [1898]; 32, 341 [1889] und Habilitationsschrift Tübingen 1900.

0.5500 g Sbst.: 0.4843 g HgS. — 0.3206 g Sbst.: 0.2856 g HgS. —
0.3620 g Sbst.: 0.1054 g AgCl. — 0.3585 g Sbst.: 0.0950 g AgCl.

Ber. Hg 76.38, Cl 6.75.
Gef. » 75.91, 76.80, » 7.20, 6.56.

Zur Quecksilberbestimmung wurde die Substanz in verdünnte Salzsäure eingetragen und dann Schwefelwasserstoff zugeleitet. Zur Chlorbestimmung wurde das Chlorsilber nach erfolgter Reduction der Substanz mit wässriger, schwefliger Säure in bekannter Weise gereinigt.

Auf das Vorliegen von Dimercuraldehyd kann man nach Analogie mit der von mir früher untersuchten Reaction zwischen Mercurinitrat und Aldehyd (loc. cit.) schliessen; auch entsteht beim Erwärmen mit Natronlauge und Cyankalium der charakteristische Geruch nach Aldehydharz. Natronlauge allein färbt dunkel, weil unter Reduction durch die Aldehydgruppe Quecksilber abgeschieden wird.

Bei der Einwirkung von 2-procentiger Salzsäure tritt Chlorsäure aus, während ein Chlorquecksilberaldehyd hinterbleibt. Diese That-sachen führen auf die Constitutionsformel, $\text{ClO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{Hg}) : \text{C} \cdot \text{COH}$, und die Bezeichnung Chloratodimercuraldehyd.

Viel leichter als diese Substanz erhält man den gleichfalls explosiven, aber minder gefährlichen Chloratotrimercuraldehyd, $\text{ClO}_3 \cdot \text{Hg}(\text{Hg}_2\text{O}) : \text{C} \cdot \text{COH}$, durch Einleiten von reinem Acetylen in wässrige Quecksilberchloratlösung, an deren Stelle auch ein Gemisch von Mercurinitrat mit Natriumchloratlösung verwendet werden kann. Es fällt alsbald ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen die für $\text{C}_2\text{Hg}_3\text{ClO}_5\text{H}$ berechnete Zusammensetzung hat.

0.1327 g Sbst.: 0.1240 g HgS. — 0.2217 g Sbst.: 0.0405 g AgCl. —
0.2004 g Sbst.: 0.0403 g AgCl. — 0.3255 g Sbst.: 0.0626 g AgCl.

Ber. Hg 81.05, Cl 4.79.
Gef. » 80.55, » 4.52, 4.98, 4.76.

Die Analysen wurden in der vorhin angedeuteten Weise ausgeführt und bereiteten keine sonderlichen Schwierigkeiten, da bei sanftem Reiben meistens keine Entzündung eintritt. Berührt man aber das Pulver mit einer Flamme oder tropft man darauf ein wenig concentrirte Schwefelsäure, so erfolgt eine äusserst heftige Explosion, indem die Chlorsäure die Kohlenstoffatome verbrennt.

Die Constitution dieser Verbindung folgt daraus, dass sie die charakteristischen Reactionen der Chlorate giebt und bei wiederholtem Digeriren mit 3-procentiger Salzsäure in Trichlormercuraldehyd übergeht. Das zurückbleibende weisse Pulver wurde mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen und vacuumtrocken analysirt.

0.4104 g Sbst.: 0.3756 g HgS. — 0.5360 g Sbst.: 0.3106 g AgCl.

$\text{C}_2\text{Hg}_3\text{Cl}_3\text{O} \cdot \text{H}$. Ber. Hg 80.31, Cl 14.23.
Gef. » 78.90, » 14.34.

Vergleicht man die vorhin beschriebenen Chlorate mit den analog entstehenden und gleich constituirten Nitratouequecksilberaldehyden¹⁾, $\text{NO}_3\text{Hg}(\text{Hg}): \text{C}.\text{COH}$ und $\text{NO}_3\text{Hg}(\text{Hg}_2\text{O}): \text{C}.\text{COH}$ hinsichtlich ihrer Explosivität, so tritt der Energieunterschied zwischen Chlorsäure und Salpetersäure auffallend stark hervor. Von den beiden Nitraten kann man beträchtliche Mengen ohne Gefahr entzünden, es erfolgt nur eine schwache Verpuffung, der selbst dünnwandiges Glas zu widerstehen vermag, während die beiden Chlorate schon in stecknadelkopfgrossen Stückchen ein Verbrennungsrohr durchschlagen. Berücksichtigt man die Bildungswärmen (in Wasser) der Salpetersäure = + 48.8 Cal und der Chlorsäure = + 23.9 Cal, so muss man schliessen, dass, abgesehen von dem thermischen Effect der Calomelbildung aus den Chloraten, diese um 24.9 Cal mehr Energie liefern als die Nitrate, woraus sich die auffallend verschiedene Wirksamkeit erklären lässt.

Die Ueberchlorsäure in verdünnter, wässriger Lösung hat eine Bildungswärme = + 39.4 Cal und wird demnach bei ihrer Zersetzung mehr Energie verbrauchen als die Chlorsäure. Da sie aber mehr Sauerstoff enthält als diese, so vermag sie pro Molekül einen vollständigeren Verbrennungseffect zu erzielen als die Chlorsäure, und man kann erwarten, dass Perchloratomercuraldehyd gleich dem analogen Chlorat äusserst heftig explodirt. Dies trifft auch zu, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man in eine wässrige Quecksilberperchloratlösung Acetylen einleitet und das ausgeschiedene weisse Pulver trocknet. Gegen Stoss und Reibung ist dies Präparat allerdings etwas weniger empfindlich als das Chlorat; beim Berühren mit einer Flamme zersetzen sich aber beide ziemlich gleich heftig.

Wenn in diesen Fällen die Explosion auf einer Verbrennung des Kohlenstoffs durch Chlorat oder Perchlorat-Sauerstoff beruht, so muss der grösste Effect dann erreicht werden, wenn möglichst vollständig Kohlensäure entstehen kann, während ein Ueberschuss an Kohlenstoff die Wirkung abschwächen wird; denn die Bildungswärme ist von CO_2 = 94.3 Cal, von CO aber nur = 26.3 Cal. In diesem Sinne günstig liegen die Mengenverhältnisse bei den Chlorat- und Perchlorat-Mercuraldehyden, während die aus Phenol oder Anilin mit wässriger Quecksilberchloratlösung entstehenden Niederschläge zuviel Kohlenstoff enthalten und diesen beim Erhitzen zum Theil in Form von erstaunlich voluminösen Russmassen abspalten. Etwas vollständiger und dementsprechend auch lebhafter verbrennen die Fällungen von Quecksilberperchlorat mit Anilin- oder Phenol-Wasser, die aber einstweilen nur als amorphe schlammige Niederschläge erhalten und deswegen nicht analysirt wurden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212, 2783 [1898].

Mehr Interesse boten zwei prächtig krystallisirte Verbindungen von Pyridin mit Quecksilber-Chlorat und -Perchlorat, die in Gemeinschaft mit Hrn. O. Burger näher untersucht wurden.

Um schöne Krystalle zu erhalten, muss man die relativ stark verdünnte Quecksilberlösung (z. B. 40 ccm Acidum perchloricum purum, spec. Gewicht 1.12 = 16° Bé, mit Quecksilberoxyd gesättigt und dann mit 300 ccm Wasser verdünnt) mit einer Mischung aus 1 Vol. Pyridin und 5 Vol. Wasser im deutlichen Ueberschuss versetzen.

Das Chlorat krystallisirt in farblosen, doppelbrechenden Nadeln mit schiefer Auslöschung, ist in Wasser ziemlich schwer löslich und verpufft bei starkem Reiben oder Erhitzen lebhaft, aber ohne nennenswerthe Brisanz.

0.7099 g Sbst.: 0.3157 g HgS. — 0.1288 g Sbst.: 0.1077 g CO₂, 0.0273 g H₂O. — 0.2388 g Sbst.: 0.1257 g AgCl. — 0.2229 g Sbst.: 0.1207 g AgCl.

Hg(ClO₃)₂(C₅H₅N)₂. Ber. Hg 38.13, C 22.81, H 1.90, Cl 13.47.

Gef. » 38.33, » 22.80, » 2.35, » 13.02, 13.39.

Das Perchlorat krystallisirt in derben, zu radialen Drusen vereinten Spiessen, ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt deshalb noch aus stark verdünnten Mischungen der Componenten sehr schnell aus. Gegen Reibung oder Stoss sind die Krystalle wenig empfindlich, verpuffen aber bei Berührung mit einer Flamme heftiger als Schiesspulver.

0.4256 g Sbst.: 0.1782 g HgS. — 0.1485 g Sbst.: 0.1200 g CO₂, 0.0303 g H₂O. — 0.1638 g Sbst.: 0.0832 g AgCl.

Hg(ClO₄)₂(C₅H₅N)₂. Ber. Hg 35.87, C 21.51, H 1.80, Cl 12.70.

Gef. » 36.09, » 22.04, » 2.26, » 12.56.

Dass diese beiden Salze nur Anlagerungs- und keine Substitutions-Producte des Pyridins sind, folgt daraus, dass sie durch verdünnte Natronlauge sogleich unter Abscheidung von Quecksilberoxyd zersetzt werden; ausserdem fällt Ammoniak aus den wässrigen Lösungen sogleich den weissen Präcipitat.

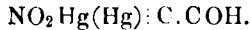
Parallel zu den Versuchen mit Quecksilber-Nitrat-Chlorat¹⁾ und -Perchlorat wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Arnoldi auch das schön krystallisirende Quecksilber-kalium-nitrit²⁾ Hg(NO₂)₂K₂ + H₂O herangezogen, nicht nur um die Verbrennungsfähigkeit der Nitrite mit den anderen Sauerstoffsalzen vergleichen zu können, sondern auch in der Absicht, eine Reaction des Nitritrestes mit den betreffenden Kohlenstoffverbindungen herbeizuführen. Auffallende Resultate lieferte insbesondere die Einwirkung von Acetylen auf das Nitralsalz.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2212, 2783 [1898].

²⁾ Formel nach Rosenheim und Oppenheim, Zeitschr. für anorgan. Chem. 28, 171.

Leitet man reines, mit Bleiacetat und saurer Sublimatlösung gewaschenes Acetylen bei Zimmertemperatur in die wässrige Quecksilberkaliumnitritlösung, so fällt alsbald ein rothgelber Niederschlag aus, der allmählich dunkler wird. Die Zusammensetzung dieses Präparates entspricht ziemlich genau der Formel $C_4Hg_3N_2O_6H_6$, doch ist es fraglich, ob hier eine einheitliche Verbindung vorliegt. Jedenfalls hat, wie schon die intensive Färbung vermuthen lässt, eine Einwirkung von Nitrit auf Acetylen oder Aldehyd stattgefunden; denn beim Uebergießen mit 20 procentiger Salzsäure entsteht unter schwacher Gasentwicklung eine ziemlich stark nach einem Gemisch von Blausäure und Aldehyd riechende gelbe Lösung, der durch Schütteln mit Aether eine gelbe Substanz entzogen wird. In mancher Hinsicht erinnert der Körper an die gelbe, aus Natriumnitromethan und Quecksilberchlorid entstehende Substanz, die Nef¹⁾ als basisches Quecksilberkohlendioxydoxid deutet, und die ein Oxydationsproduct des Knallquecksilbers zu sein scheint. Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte die nähere Untersuchung der Reaction zwischen Acetylen und Mercurinitrit allgemeines Interesse bieten.

Arbeitet man unter etwas veränderten Bedingungen, so entsteht Nitritodimercuraldehyd:



Verwendet wurde eine Mischung von Mercurinitratlösung mit überschüssigem Kaliumnitrit in viel eiskaltem Wasser, das 1 pCt. freie Salpetersäure enthielt. Die zuerst entstehende Acetylen-Fällung wurde abfiltrirt; aus dem Filtrate schied sich bei längerem Einleiten von Acetylen ein hellgelbes Pulver aus, das nach einigen Stunden von der stets gekühlten Flüssigkeit getrennt wurde. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol, Aether und Trocknen im Vacuum entsprach die Zusammensetzung der Formel $C_2Hg_2NO_3H$.

0.4642 g Subst.: 0.4430 g HgS. — 0.3427 g Subst.: 0.3285 g HgS. —
0.3230 g Subst.: 0.0688 g CO_2 , 0.0154 g H_2O . — 0.1282 g Subst.: 0.00345 g N.
— 0.2132 g Subst.: 0.00596 g N.

Ber. Hg 82.13, C 4.92, H 0.21, N 2.86.

Gef. » 82.28, 82.65, » 5.82, » 0.53, » 2.69, 2.79.

Im trocknen Zustande verpufft dieses hellgelbe Pulver durch Reibung oder durch schwaches Erhitzen ziemlich heftig, wenn auch die Nitritgruppe zu wenig Sauerstoff enthält, um die vollkommene Verbrennung der beiden Kohlenstoffatome zu ermöglichen.

Dass ein Nitrit vorliegt, ergibt sich aus dem Verhalten gegen Sulfanilsäure und α -Naphthylamin bei Gegenwart von Essigsäure und Salzsäure. Nach einigen Minuten tritt intensive Rothfärbung auf,

¹⁾ Ann. d. Chem. 280, 263.

auch wenn kein Luftsauerstoff zugegen ist. Allerdings sitzt die salpetrige Säure ziemlich fest, wie man beim Behandeln mit Essigsäure oder verdünnter Salzsäure bemerken kann, doch spricht dies angesichts der verhältnissmässig grossen Beständigkeit, die auch das Mercurikaliumnitrit schon zeigt, nicht gegen die Annahme eines Nitritodimercurialdehydes: $\text{NO}_2\text{Hg}(\text{Hg})\text{C}\cdot\text{COH}$. Die Aldehydnatur folgt analog wie bei dem früher beschriebenen Nitrat aus dem Verhalten gegen Salzsäure, Natronlauge oder Cyankalium.

Ob es möglich ist, dieses Nitrit in Knallquecksilber umzuwandeln, müssen weitere Versuche lehren, mit denen Hr. H. Arnoldi beschäftigt ist.

345. A. Rosenheim: Berichtigung.

(Eingegangen am 2. Mai 1905.)

Am Schlusse der Mittheilung »Ueber alkylschweflige Säure und alkylsulfonsäure Salze« von mir und W. Sarow¹⁾ bezweifelten wir die Berechtigung der von den HHrn. Reinking, Dehnel und Labhardt²⁾ für die Aldehydbisulfiteverbindungen angegebenen Constitutionsformel $\text{R}\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O}\cdot\text{SO}\cdot\text{OM} \end{array}\right\rangle$ nach der dieselben als Derivate einer symmetrischen, schwefligen Säure aufzufassen seien. Diese Formel kommt nun, worauf mich Hr. Dr. Reinking zugleich im Namen seiner Mitarbeiter aufmerksam macht, in der citirten Arbeit thatsächlich nicht vor, sondern es ist in allen Fällen nur die Schreibweise $\text{R}\cdot\text{CH}\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O}\cdot\text{SO}_2\text{Na} \end{array}\right\rangle$ benutzt, die für die Stellung des Natriums im Molekül alle Möglichkeiten offen lässt, und absichtlich deswegen angewendet wurde, weil eine Entscheidung darüber, ob die Aldehydbisulfite Derivate der symmetrischen oder unsymmetrischen schwefligen Säure sind, gegenwärtig unmöglich erscheint. Unsere Interpretation dieser Formel wird dadurch hinfällig, wie ich auf Ersuchen von Hrn. Dr. Reinking hiermit feststelle.

Berlin. 1. Mai 1905.

¹⁾ Diese Berichte 38, 1298 [1905]. ²⁾ Diese Berichte 38, 1069 [1905].