

eben stark alkalisch reagirt. Alsdann werden 2—3 ccm der aldehydhaltigen, bezw. auf Aldehyd zu prüfenden Flüssigkeit hinzugesetzt und die Mischung kurze Zeit erhitzt. Ist Aldehyd in nicht ganz minimalen Mengen vorhanden (bis zu 1 Theil in 2000 Theilen Wasser), so wird das ursprüngliche Quecksilberoxyd ganz weiss; bei weniger Aldehyd bleibt die Färbung gelblich; doch kann man alsdann schon beim Vergleich mit einer gleichbehandelten, aldehydfreien Mischung den Aldehyd durch die lichtere Farbe der quecksilberhaltigen Suspension erkennen; schärfer gelingt dies durch Schütteln derselben mit verdünnter Essigsäure, wodurch das Quecksilberoxyd gelöst wird und der Trimercuridiacetaldehyd als rein weisses Pulver zurückbleibt. Man kann auf diese Weise noch 1 Theil Acetaldehyd in mehr als 6000 Theilen Wasser nachweisen.

**466. S. M. Auld und A. Hantzsch: Ueber die angebliche Isomerie von Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanid.**

(Eingegangen am 19. Juli 1905.)

Nach den Angaben von Claus und Merck<sup>1)</sup> sollen zwei isomere Doppelsalze aus Mercuricyanid und Tetramethylammoniumjodid,  $N(CH_3)_4J.Hg(CN)_2$ , entstehen, nämlich ein gelbes und ein farbloses Salz, die sich angeblich auch chemisch dadurch unterscheiden, dass nur aus dem gelben stabilen Salz durch verdünnte Salpetersäure Jodquecksilber gebildet werde.

Um die Natur dieser eigenartigen Isomerie zu ergründen, haben wir die Versuche der genannten Autoren zunächst wiederholt. Nach ihren Angaben soll aus der Lösung zuerst das farblose Salz und alsdann aus der rasch filtrirten Mutterlauge das gelbe Salz auskrystallisiren.

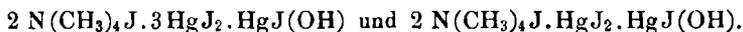
Diese Behauptung steht bereits in gewissem Widerspruch zu der Angabe, dass das farblose Salz relativ leicht, das gelbe aber nur in kochendem Wasser merklich löslich sein soll. Bei der Wiederholung ihrer Versuche wurde aber stets ausschliesslich das farblose Doppelsalz erhalten; ein gelbes Salz konnte durch Stehenlassen oder Kochen der Niederschläge, auch unter vielfach abgeänderten (hier nicht näher beschriebenen) Versuchsbedingungen niemals gewonnen werden, auch nicht durch Erhitzen der berechneten Mengen Quecksilbercyanid und Tetramethylammoniumjodid bis schliesslich auf 200°, wobei schon Quecksilber und Trimethylamin als Zersetzungsproducte auftraten. Auch das farblose Salz giebt, was nach Claus und Merck nur für

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2737 [1883].

das gelbe Salz gelten soll, mit verdünnter Salpetersäure Jodquecksilber. Hierbei bildet sich allerdings als Zwischenproduct eine gelbe Substanz, die aber bald Mercurijodid abspaltet.

Ueberhaupt entstehen aus dem farblosen Salz beim Ansäuern zuerst gelbe Niederschläge; sie sind aber von sehr complicirter Zusammensetzung, also dem farblosen Salz nicht isomer; sie dürften jedoch vielleicht Claus und Merck zu der irrigen Annahme verleitet haben, dass ein gelbes isomeres Salz  $N(CH_3)_4J.Hg(CN)_2$  existirt.

Einheitliche gelbe Salze erhält man folgendermaassen: Man setzt Tetramethylammoniumjodidlösung zu einer Lösung von Quecksilbercyanid in verdünnter Essigsäure; beim Kochen mit Wasser scheiden sich unter Blausäureentwicklung zwei gelbe Salze ab. Das eine ist tief gelb und in Wasser fast garnicht löslich, krystallisirt aber aus Aceton in grossen Säulen, die bei 187—188° schmelzen. Das andere Salz ist heller, in Wasser etwas löslich und scheidet sich daraus in schwach gelben, kleinen Krystallen aus, die bei 246° schmelzen und leicht Quecksilberjodid abspalten. Die Salze entsprechen den complicirten Formeln:



Analysen des in Wasser unlöslichen Salzes.

	Gefunden			
	1.	2.	3.	4.
J	54.60	54.04	54.30	54.58
Hg	—	37.51	37.90	—
C	4.30	—	—	—
H	1.05	—	—	—
N	1.50	1.39	—	—
	Berechnet für $C_8H_{25}N_2J_5Hg_4O$		Mittelwerthe aus den Analysen	
J	54.22		54.38	
Hg	37.95		37.76	
C	4.55		4.30	
H	1.18		1.05	
N	1.33		1.45	

Analysen des in Wasser etwas löslichen Salzes.

0.1015 g Sbst.: 0.0990 g AgJ, 0.0385 g HgS. — 0.3021 g Sbst.: 0.2595 g AgJ, 0.1155 g HgS.

$C_8H_{25}N_2J_5Hg_3O$ . Ber. J 52.89, Hg 33.33,  
Gef. » 52.71, 52.79, » 32.94, 32.90.

Die Versuche wurden nicht fortgesetzt; es genügte der Nachweis, dass die Angabe von der Existenz zweier isomerer Tetramethylammoniumjodid-Mercuricyanide irrthümlich ist.