

Die Untersuchungen, die für die Malachitgrüngruppe experimentell schon erledigt sind, sollen fortgesetzt werden, namentlich in der Richtung, ob nicht ein der Leitfähigkeitsmethode überlegenes Verfahren doch noch die Identität von Carbinoltrisalz und Trisalz β ($k_3 = k_2$) ergeben wird.

**628. K. A. Hofmann und H. Feigel:
Umsetzungen von Aethanmercarbid mit Alkalisulfiden und
Chlorschwefel.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October 1905.)

Explosive Stoffe sind besonders reactionsfähige Gebilde, so glaubt man wohl allgemein im Hinblick auf das Verhalten von Salpetersäureestern, Chloraten, Peroxyden und Fulminaten. Auch ist die Explosivität im Grunde genommen nichts anderes als die Fähigkeit der Componenten einer Mischung oder Verbindung, sich unter Energieaustritt rapide in einer Richtung umzusetzen, und es liegt die Annahme nahe, dass solche Systeme, die im Sinne einer zwischen ihren Bestandtheilen sich abspielenden Reaction, also gewissermaassen in sich selbst, labil sind, auch gegen chemische Einwirkungen, die von aussen her kommen, wenig Widerstand leisten.

Im auffallenden Widerspruche gegen derartige Anschauungen steht das aus Quecksilberoxyd und alkoholischer Lauge hervorgehende Oxyhexamercuriäthan, $C_2Hg_6O_4H_2$ ¹⁾, das, wie schon früher erwähnt, gegen starke Säuren oder Alkalien auffallend widerstandsfähig ist, das aber beim Erhitzen auf ca. 200° äusserst heftig explodirt. Wir meinten früher, dass dieser Vorgang erst dann eintreten könne, wenn durch die erhöhte Temperatur ein Anhydrid, $C_2Hg_6O_3$, entstanden sei, das weiterhin unter jäher innerer Verbrennung zerfiel. Neuerdings aber erfuhren wir, dass auch das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Präparat schon beim Reiben zwischen Papier sehr gefährlich explodiren kann.

Trotz dieser zur Oxydation des Kohlenstoffs führenden Tendenz bewirken Salpetersäure, Chromsäure, Ueberchlorsäure oder Chlorsäure und Bromsäure keine weitere Veränderung als blosse Salzbildung, an der sich das als Base fungirende Molekül $C_2Hg_6O_4H_2$ zunächst mit zwei Hydroxylgruppen theiligt. Bei längerer Einwirkung können

¹⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 1904 [1898]; 33, 1328 [1900].

drei Säureäquivalente aufgenommen werden, ohne dass es bis jetzt gelungen wäre, die dem Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ entsprechenden Salze der Sauerstoffsäuren darzustellen. Merkwürdigerweise zersetzt sich das Nitrat, $C_2Hg_6O_4H_4(NO_3)_2$, beim trocknen Erhitzen ruhig, während das analoge Chromat und das Perchlorat leicht verpuffen. Chlorat und Bromat explodiren durch Reibung oder Erhitzung mit grösster Heftigkeit, sind aber feucht oder trocken jahrelang unverändert aufzubewahren und widerstehen selbst starkem Ammoniak viele Stunden lang, ehe sie ganz allmählich Säure verlieren. Ihrer Verwendung an Stelle von Knallquecksilber steht der hohe Quecksilbergehalt entgegen, der die ökonomische Ausnützung dieses theuren Ausgangsmaterials nicht in dem Maasse gestattet wie die Verarbeitung auf das Salz der Knallsäure.

Da nun Oxydationsmittel keinen Abbau des Aethanmercariids ermöglichen, versuchten wir hierzu die Tendenz des Quecksilbers zur Sulfidbildung verwertbar zu machen, mit der Nebenabsicht, bei Anwendung von Polysulfiden oder Chlorschwefel ein Perthioäthan zu gewinnen, das für das Verständniss der neuerdings hochwichtigen Schwefelfarbstoffe Bedeutung hätte. In wie fern dies zutrifft, soll später mitgetheilt werden. Die hier beschriebenen Versuche lassen aber deutlich erkennen, welch' zähen Widerstand das Mercarid selbst gegen spezifische Quecksilberreagentien leistet.

Zunächst wurde das aus der Base durch starke Salzsäure entstehende Chlorid $C_2Hg_6Cl_6$ mit der zehnfachen Menge einer 10-procentigen Chlorschwefelbenzolnollösung mehrere Tage lang in der Schüttelmaschine behandelt, ohne dass irgend eine Veränderung wahrgenommen werden konnte. Auch nach wiederholter Erneuerung der Flüssigkeit erfolgte keine Einwirkung, wie die Analyse des mit Benzol, Alkohol und Schwefelkohlenstoff gewaschenen Materiales bestätigte.

0.2428 g Subst. lieferten, mit Salpetersäure und Silbernitrat im Einschmelzrohr erhitzt, 0.1380 g Chlorsilber, also 14.05 pCt. Chlor, während die Formel $C_2Hg_6Cl_6$ 14.80 pCt. Chlor erfordert.

Selbst durch Erhitzen des Chlorides mit unverdünntem Chlorschwefel im Autoclaven auf 120° konnte ein Umsatz nicht erzwungen werden. In beiden Fällen erhielten wir bei nachfolgendem Erhitzen mit Natronlauge die explosive Base $C_2Hg_6O_4H_2$ wieder zurück.

Diese selbst verhält sich gegen Chlorschwefel wesentlich anders als ihr Chlorid; sie wird nämlich durch mehrtägiges Schütteln mit 10-procentiger Chlorschwefelbenzolmischung unter Austritt von Quecksilberchlorid intensiv gelb gefärbt. Das Product ändert seine Zusammensetzung auch bei erneuter Behandlung nicht mehr und besteht aus sehr kleinen, gelben Kryställchen.

Die Analyse der mit Benzol, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschenen, im Vacuum getrockneten Substanz wurde für Chlor und Schwefel

nach der Methode von Carius durchgeführt. Zur Quecksilberbestimmung destillirten wir mit Kalk im Kohlensäurestrom das Metall über.

0.1670 g Sbst.: 0.0776 g BaSO₄. — 0.2626 g Sbst.: 0.1512 g AgCl. — 0.2740 g Sbst.: 0.0175 g CO₂, 0.004 g H₂O. — 0.3758 g Sbst.: 0.0240 g CO₂, 0.006 g H₂O. — 0.2214 g Sbst.: 0.1718 g Quecksilber.

C₂Hg₄Cl₄S₂. Ber. C 2.33, H — Cl 13.78, S 6.21, Hg 77.66.
Gef. » 1.74, 1.75, » 0.16, 0.17, » 14.23, » 6.38, » 77.60.

Bei trockenem Erhitzen wird neben Quecksilberchlorür eine lauchartig riechende Substanz verflüchtigt, während Kohle hinterbleibt. Verdünnte wie auch concentrirte Salzsäure verändern in der Siedehitze augenscheinlich nicht. Heisse Natronlauge liefert ein dunkelgelb gefärbtes Product, das sich beim Erhitzen ohne Detonation verflüchtigt.

Die Chloratome werden durch wässriges Silbernitrat als Chlor-silber abgespalten, woraus man schliessen darf, dass sie am Quecksilber, nicht am Kohlenstoff haften. Dementsprechend verhält sich auch Quecksilberoxyd gegen eine Chlorschwefelbenzolmischung, indem unter lebhafter Erwärmung Quecksilberchlorid entsteht.

Die Abstammung der in Rede stehenden Verbindung aus dem Hexamercuriäthan und ihre Beständigkeit gegen erneute Behandlung mit Chlorschwefel rechtfertigen die Verdoppelung der nach der Analyse möglichen einfachen Werthe, woraus dann die folgende Formel abzuleiten ist:



Um noch mehr Quecksilberatome gegen Schwefel auszutauschen, liessen wir wässrige Kaliumpolysulfidlösung auf das Chlorid C₂Hg₈Cl₈ bei Zimmertemperatur im Dunkeln einwirken. Die Flüssigkeit wurde so oft erneuert, als noch nachweisbare Mengen von Schwefelquecksilber in Lösung¹⁾ gingen. Nach schliesslichem Waschen mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether erhielten wir einheitliche glänzende Krystallnadeln von lebhaft gelber Färbung.

Zur Ermittlung des Chlor- und des Schwefel-Gehaltes oxydirten wir im Rose-Tiegel mit einer Mischung von 8 Theilen Soda auf 1 Theil Salpeter bei 400°. Das Quecksilber wurde nach dem Glühen mit Kalk als Metall gewogen.

0.1166 g Sbst.: 0.1002 g Quecksilber. — 0.1404 g Sbst.: 0.0356 g BaSO₄. — 0.1100 g Sbst.: 0.0100 g CO₂, 0.0012 g H₂O. — 0.1170 g Sbst.: 0.0130 g CO₂, 0.0025 g H₂O. — 0.1816 g Sbst.: 0.0450 g AgCl.

C₂Hg₄Cl₂S₂H₂. Ber. C 2.58, H 0.21, Cl 7.63, S 3.44, Hg 86.11.
Gef. » 2.47, 3.03, » 0.12, 0.23, » 6.12, » 3.48, » 85.94.

¹⁾ Schwefelquecksilber löst sich in Schwefelalkalien auf.

Das Deficit im Chlorgehalt ist auf die kaum zu verhindernde Verflüchtigung von Quecksilberchlorür zurückzuführen.

Um zu entscheiden, ob diese Verbindung wirklich das Endproduct der Einwirkung von Kaliumpolysulfid vorstellt, erhitzen wir die entsprechende Mischung unter Verschluss mehrere Stunden lang auf 100°. Das graugrüne Pulver wurde durch Behandeln mit Schwefelkaliumlösung von anhaftendem Quecksilbersulfid befreit und darauf mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether gewaschen. Auch so erhielten wir dieselben Krystallnadeln, wie bei niedriger Temperatur, und die Analyse ergab die gleichen Resultate wie vorhin, nämlich:

C 2.92, H 0.43, S 3.63, Hg 85.77.

Kocht man das gelbe Krystallpulver mit Salzsäure, so tritt ein unangenehm zwiebelartiger Geruch auf, der an die von Hofmann und Eichwald¹⁾ untersuchte Verbindung $\text{ClHg} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{HgCl}$ erinnert. Daneben entsteht ein weisses, krystallinisches Pulver, das bei nachfolgender Behandlung mit heisser Natronlauge gelb wird und schliesslich beim trocknen Erhitzen ohne Explosion sich verflüchtigt. Eine merkbare Beimengung von unangegriffenem Ausgangsmaterial erscheint demnach als ausgeschlossen.

Concentrirte, heisse Schwefelsäure liefert in der Hitze ein weisses Salz, wie es scheint ohne tiefer greifende Veränderung.

Durch Behandeln mit Ammoniakwasser wird nicht einmal das Aussehen der Substanz beeinflusst.

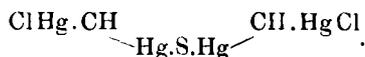
Silbernitratlösung spaltet die Chloratome ab, wonach anzunehmen ist, dass diese an Quecksilber und nicht an Kohlenstoff gebunden sind.

Dass bei der Einwirkung von Kaliumpolysulfidlösung auf das Chlorid $\text{C}_2\text{Hg}_6\text{Cl}_6$ nur $\frac{2}{3}$ der Chloratome entfernt werden, hängt wohl damit zusammen, dass dieses Chlorid selbst²⁾ mit heisser, starker Aetzlauge nur sehr langsam in das chlorfreie Oxyd übergeht. Wahrscheinlich wird auch die sich bildende $\text{Hg} \cdot \text{S} \cdot \text{Hg}$ -Gruppe weitere Einwirkung verhindern, ähnlich wie dies bei dem Cyanid³⁾



durch die Quecksilbercyangruppen geschieht.

Die Structur der in Rede stehenden Verbindung lässt sich am besten im Sinne der folgenden Formel deuten:



Wie zähe im allgemeinen nicht nur die Quecksilberkohlenstoffbindungen des Hexamercuriäthans, sondern auch die sonst noch vorhandenen anderen Quecksilberbindungen sind, folgt aus dem Verhalten

¹⁾ Diese Berichte 33, 1339 [1900]. ²⁾ Diese Berichte 31, 1907 [1898].

³⁾ Diese Berichte 33, 1338 [1900].

des Oxydes $C_2Hg_6O_4H_2$ gegen concentrirte, methylalkoholische Ammoniumpolysulfidlösung, deren sehr hoher Schwefelgehalt eine tiefer greifende Sulfirung hätte erwarten lassen. Nach mehrwöchentlicher Einwirkung der wiederholt erneuerten Flüssigkeit entstand ein tiefgelbes Pulver, das sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Ausscheidung von Quecksilbersulfid dunkel färbte, davon aber durch Waschen mit wässriger Schwefelkaliumlösung befreit werden konnte. Nach endlicher Reinigung mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether erschien das gelbe Pulver unter dem Mikroskop einheitlich.

0.1744 g Sbst.: 0.0532 g $BaSO_4$. — 0.2330 g Sbst.: 0.2132 g Quecksilbermetall. — 0.2332 g Sbst.: 0.2484 g Schwefelquecksilber. — 0.2266 g Sbst.: 0.0189 g CO_2 , 0.0068 g H_2O .

$C_2Hg_6S_2O_2H_2$. Ber. C 1.81, H 0.15, S 4.84, Hg 90.77.

Gef. » 2.27, » 0.33, » 4.19, » 91.50, 91.81.

Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der des Ausgangsmateriales $C_2Hg_6O_4H_2$, so sieht man, dass die Einwirkung des Ammoniumpolysulfides nicht über den Ersatz zweier Sauerstoffatome gegen Schwefel hinausgeht.

Nach dem Vorhergehenden besitzt das Hexamercuriäthan eine auffallend grosse Widerstandsfähigkeit gegen Chlorschwefel und gegen Polysulfide, die andere Quecksilberverbindungen sehr energisch angreifen. Wird doch bekanntlich selbst das Quecksilbercyanid schon von verdünnter Schwefelwasserstofflösung sofort zersetzt und auch das ungewöhnlich stabile Quecksilbersulfid geht nach unserer Erfahrung durch Schütteln mit einer 10-procentigen Chlorschwefelbenzolmischung und nachträgliches Erwärmen mit Aether in Quecksilberchlorid und freien Schwefel über.

Das Cyanid des Tetramercuriäthans¹⁾, $CN.Hg(Hg:)C.C(:Hg).Hg.CN$, reagirt verhältnissmässig leicht mit Polysulfiden, ohne jedoch dadurch sofort vollständig abgebaut zu werden.

Man erhält dieses Cyanid durch längeres Erwärmen von Oxyhexamercuriäthan, $C_2Hg_6O_4H_2$, mit wässriger Cyankaliumlösung, wobei zwei Atome Quecksilber als Cyanquecksilber austreten, und ein intensiv gelbes Krystallpulver ausfällt. Für dieses haben Hofmann und Eichwald²⁾ die vorstehende Formel näher begründet und gezeigt, dass durch Schwefelwasserstoff aus verdünnt-salpetersaurer Lösung das weisse Sulfid $C_2Hg_4S_2H_2$ ausfällt, ohne dass hierbei Quecksilber verdrängt wird.

Lässt man aber wässrige Kaliumpolysulfidlösung auf das Cyanid einwirken, so wird neben den Cyangruppen auch die Hälfte des

¹⁾ Diese Berichte 31, 1908 [1898] und 33, 1338 [1900].

²⁾ loc. cit. 33, 1338 [1900].

Quecksilbers abgespalten. Nach dem Auswaschen des gelben Niederschlages mit Schwefelkaliumlösung, Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether war in dem einheitlich hellgelben Pulver kein Cyan mehr nachzuweisen.

0.1004 g Sbst.: 0.0902 g Quecksilber nach dem Destilliren mit Kalk. —
0.1598 g Sbst.: 0.0390 g BaSO₄. — 0.1464 g Sbst.: 0.0295 g CO₂, 0.0115 g
H₂O. — 0.1574 g Sbst.: 0.0310 g CO₂, 0.0100 g H₂O.

C₄Hg₄SH₆. Ber. C 5.40, H 0.68, S 3.61, Hg 90.29.
Gef. » 5.49, 5.37, » 0.87, 0.70, » 3.35, » 89.84.

Zur Controlle wurde die Behandlung mit der wässrigen Kaliumpolysulfidlösung bei gewöhnlicher Temperatur fortgesetzt und mit diesem Product eine zweite Schwefelbestimmung ausgeführt, die 3.23 pCt. lieferte.

Auf Grund später mitzutheilender Versuche lässt sich folgende Constitutionsformel annehmen: (Hg:CH.CH₂.Hg)₂S, aus der eine gewisse Analogie zu dem aus demselben Cyanid durch rauchende Salzsäure entstehenden Abbauproduct hervorgeht, für welches Hofmann und Eichwald¹⁾ die symmetrische Formel ClHg.CH₂.CH₂.HgCl ableiteten.

Aehnlich wie mit Kaliumpolysulfid erfolgt die Umsetzung des Cyanotetramercuriäthans, C₂Hg₄(CN)₂, bei längerer Einwirkung von methylalkoholischem Ammoniumpolysulfid. Man erneuert die Flüssigkeit so oft, bis kein Schwefelquecksilber mehr austritt und entfernt dieses vollständig durch Auswaschen mit Schwefelkaliumlösung. Der gelbe, mit Wasser, Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Aether behandelte Rückstand ändert seine Zusammensetzung auch bei erneuter Behandlung mit dem Polysulfid nicht mehr.

0.1336 g Sbst.: 0.0241 g CO₂, 0.0107 g H₂O. — 0.0916 g Sbst.: 0.0798 g
Quecksilber. — 0.1554 g Sbst.: 0.0685 g BaSO₄.

C₂Hg₂SH₄. Ber. C 5.21, H 0.87, S 6.95, Hg 86.95.
Gef. » 4.92, » 0.89, » 6.05, » 87.12.

Auch hier liegt ein Derivat des symmetrischen Dimercuriäthans vor, dessen zwei Quecksilberatome mit ihren nicht an Kohlenstoff gebundenen Valenzen ein Schwefelatom aufgenommen haben.

Die in dieser Arbeit beschriebenen Quecksilbercarbide beweisen, dass Quecksilberatome ganz erstaunlich zähe an Kohlenstoff gebunden sein können. Sie liefern aber auch ein Material, das noch in verschiedenen anderen Richtungen verwerthbar ist, wie später gezeigt werden soll.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1339 [1900].