

Ist diese Vorstellung richtig, dann müssen auch andere Salze, die sich mit Platinchlorür unter Säureaustritt umsetzen, ähnlich wie Silbernitrat oder Silbersulfat wirken. In der Tat liefern Thallosulfat sowohl als auch Natriumacetat mit dem Platinchlorür-*dis*-acetonitril die charakteristisch blaue Lösung. Auch ist es nicht erforderlich, die mehrere Tage in Anspruch nehmende Bindung von Platinchlorür an das Acetonitril abzuwarten, sondern man kommt zum selben Resultat, wenn man eine wäßrige Platinchlorür-chlorkalium-lösung mit Natriumacetat versetzt und dann Acetonitril hinzufügt.

**56. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Einwirkung von alkalischem Quecksilbercyanid auf Halogen-Äthylen und -Acetylen.**

[Mitt. aus dem Chem. Lab. der Kgl. Akademie d. Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 15. Januar 1908; mitget. in d. Sitz. von Hrn. W. Marckwald.)

Bei Versuchen, welche die Darstellung von Quecksilberacetylid bezweckten, wurde der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. H. Arnoldi darauf aufmerksam, daß wäßrige Quecksilbercyanidlösung durch Zusatz von Kalilauge eine unerwartete Reaktionsfähigkeit erlangt. Leitet man reines, mit Bleiacetat und mit Kochsalz-Sublimat gewaschenes Acetylen in wäßrige Quecksilbercyanidlösung, so erfolgt keine Ausscheidung; die Beimischung von einigen Prozenten Ätzkali genügt aber, um sofort weißes Quecksilberacetylid in Menge austreten zu lassen. Qualitative Prüfung und quantitative Analyse bestätigten die für diese explosive Substanz schon von Keiser<sup>1)</sup> gemachten Angaben. Neuerdings haben wir die alkalische Quecksilbercyanidlösung verwendet, um die Halogensubstitutionsprodukte von Methan und Äthan, deren dielektrische Eigenschaften wir ermitteln wollen, leicht und sicher zu charakterisieren.

Es ergab sich, daß eine Lösung von 50 g Quecksilbercyanid und 23 g Ätzkali in 200 g Wasser schon bei Zimmertemperatur sehr stark halogenwasserstoffentziehend wirkt, und daß mit Zunahme der Kohlenstoffbindungen das zuletzt noch vorhandene Wasserstoffatom durch Quecksilber substituiert wird unter Bildung sehr gut krystallisierter und hervorragend beständiger Körper.

1. Mercuri-tribromäthylenid,  $\text{Hg}(\text{CBr}_2)_2$ .

Schüttelt man Acetylentetrabromid mit der genannten Lösung, so scheiden sich allmählich die schön glänzenden Blättchen des Queck-

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **15**, 535.

silbercyanidbromids,  $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , aus, und der äußerst intensive Geruch nach dem von Lawrie<sup>1)</sup> untersuchten Dibromacetylid,  $\text{C}:\text{CBr}_2$ , macht sich geltend. Dieser sehr reaktionsfähige, leicht entzündliche Körper reduziert einen Teil des Quecksilbercyanids zu Metall. Der Hauptsache nach aber wird nach dem Austritt von einem Molekül Bromwasserstoff die weitere Abspaltung durch den Eintritt von Quecksilber verhindert. Nach zehnstündiger Einwirkung werden die löslichen Salze mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand in warmem Äther gelöst; das Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Äthers Krystalle, denen noch das polymere Dibromacetylid als widerlich riechendes Öl anhaftet. Um dieses vollständig zu entfernen, muß man die heiße, alkoholische Lösung mit Wasser fällen und den Niederschlag noch aus Äther umkrystallisieren. So erhält man völlig farblose, doppelbrechende Prismen von lebhaften Polarisationsfarben, die federförmige Anordnungen bilden. Schmp.  $141^\circ$ , löslich in Alkohol und in Äther.

0.1768 g Sbst.: 0.0556 g HgS. — 0.1480 g Sbst.: 0.0370 g  $\text{CO}_2$ , 0.005 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1684 g Sbst.: 0.2586 g AgBr (nach Carius).

$\text{HgC}_4\text{Br}_6$ . Ber. Hg 27.47, C 6.59, Br 65.92.

Gef. » 27.09, » 6.82, » 65.35.

Daß hier Mercuri-tribromäthylenid,  $\text{Hg}(\text{CBr}:\text{CBr}_2)_2$ , vorliegt, kann nach der Darstellungsweise und nach dem Verhalten gegen Schwefelammonium nicht zweifelhaft sein. Es entsteht nämlich beim Schütteln mit gelber Schwefelammoniumlösung sehr schnell Schwefelquecksilber und Tribrom-äthylen. Heißes Wasser wirkt nicht ein, auch 10-prozentige Salzsäure greift in der Siedehitze kaum an, was insofern beachtenswert erscheint, als die von K. A. Hofmann und J. Sand<sup>2)</sup> untersuchten Äthylenquecksilberverbindungen durch Salzsäure sehr leicht gespalten werden unter Entwicklung von reinem Äthylen.

Der Eintritt von Brom an Stelle des Wasserstoffs macht die Äthylengruppe negativ, und die erhöhte Festigkeit, mit der das Quecksilber daran haftet, zeigt, daß seine Bindung an Kohlenstoff salzartigen Charakter hat.

Selbst Cyankaliumlösung wirkt nur in großem Überschuß und in der Hitze sehr langsam spaltend, wobei neben Quecksilbercyanid Tribromäthylen auftritt.

## 2. Mercuri-trichloräthylenid, $\text{Hg}(\text{CCl}:\text{CCl}_2)_2$ ,

wird am bequemsten aus dem käuflichen Trichloräthylen durch Schütteln mit der alkalischen Quecksilbercyanidlösung bereitet. Nach

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. **36**, 487.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 1340 [1900].

mehrtägiger Einwirkung trennt man die ölige Schicht ab, entfernt daraus durch Eindampfen das überschüssige Trichloräthylen, löst den krystallinen Rückstand in Äther und krystallisiert daraus um. Man erhält farblose, stark glänzende, doppelbrechende Platten vom Schmp. 83°, leicht löslich in Äther, Alkohol und Trichloräthylen.

0.1730 g Sbst.: 0.0862 g HgS. — 0.1620 g Sbst.: 0.0616 g CO<sub>2</sub>, 0.004 g H<sub>2</sub>O. — 0.1462 g Sbst.: 0.2716 g AgCl.

HgC<sub>4</sub>Cl<sub>6</sub>. Ber. Hg 43.41, C 10.41, Cl 46.16.

Gef. » 42.98, » 10.37, » 45.98.

Gelbes Schwefelammonium spaltet unter Abscheidung von Schwefelquecksilber Trichlor-äthylen ab. Die Äthylenbindung gibt sich durch die Reduktion von Sodapermanganatlösung zu erkennen. Durch Wasserdampf wird die Verbindung anscheinend unzersetzt verflüchtigt. Heiße, 10-prozentige Salzsäure ist fast wirkungslos, auch Cyankalium greift nur sehr langsam an, woraus sich dieselbe Betrachtung hinsichtlich der Bindungsfestigkeit von Quecksilber an Halogenkohlenstoff ergibt wie bei der vorausgehenden Substanz.

### 3. Mercuri-chloracetylid, Hg(C<sup>·</sup>CCl).

Die Bildung von Chloracetylen CCl:CH aus β-Dichloracrylsäure und Baryt beobachtete Wallach<sup>1)</sup>. Er fand auch, daß dieses an der Luft selbstentzündliche Gas mit ammoniakalischer Kupferchlorür- und mit ammoniakalischer Silberlösung explosive Niederschläge gibt.

Wir erhielten das Mercurisalz des Chloracetylen aus dem Gasgemisch, das entsteht, wenn Trichloräthylen mit alkoholischer Kalilauge erwärmt wird. Zur Entfernung des Dichlorvinyläthers<sup>2)</sup> wurde das Gas mit Wasser und dann mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, wobei zur Verhütung von Explosionen vorher die Luft durch Wasserstoff verdrängt werden soll. Beim Einleiten des Gases in die alkalische Quecksilbercyanidlösung fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen mit viel warmem Äther ausgezogen wird. Aus der eingeeengten ätherischen Lösung scheiden sich dünne, rechteckige, stark glänzende, doppelbrechende Platten ab, die parallel den Diagonalen auslöschten. Schmp. 185°. Bei 195° verpufft die Substanz unter Feuererscheinung mit starker Rußbildung, aber weit weniger heftig als das Mercuriacetylid, C<sub>2</sub>Hg.

0.1224 g Sbst.: 0.0882 g HgS. — 0.1204 g Sbst.: 0.0870 g HgS. — 0.1640 g Sbst.: 0.0888 g CO<sub>2</sub>, 0.003 g H<sub>2</sub>O. — 0.1224 g Sbst.: 0.1132 g AgCl.

HgC<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Hg 62.71, C 15.05, Cl 22.23.

Gef. » 62.09, 62.26, » 14.77, » 22.86.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **203**, 88.

<sup>2)</sup> Berthelot und Jungfleisch, Ann. Supl. **7**, 255.

Die Entstehung von Chloracetylen aus Trichloräthylen ist wohl daraus zu erklären, daß alkoholische Kalilauge nicht nur Halogenwasserstoff entzieht, sondern auch reduzierend wirkt. Jedenfalls weiß man<sup>1)</sup>, daß Tribromäthylen durch alkoholisches Kalium in gleichem Sinn gespalten wird und Bromacetylen liefert. Abgesehen von der Fähigkeit, bei 195° zu verpuffen, ist das Mercurichloracetylid recht stabil und wird von heißer Salzsäure nur langsam gespalten. Cyankaliumlösung entwickelt in der Wärme ein leicht entzündliches Gas, wohl Monochloracetylen. Wie nach Analogie mit dem Mercuriacetylid zu erwarten steht, greift Quecksilberchloridlösung sofort an und liefert lanzettförmige, kreuzweise übereinander gelegte Kryställchen von schiefer Auslöschung. Da sich diese sehr leicht in Kalilauge vollständig auflösen und aus dieser Lösung durch Essigsäure weiße, in Salzsäure lösliche Flocken gefällt werden, darf man schließen, daß unter Anlagerung von Quecksilberchlorid eine quecksilbersubstituierte Essigsäure entsteht, wie ja aus dem Quecksilberacetylid schließlich Chlorotrimercuraldehyd hervorgeht.

Als wesentliches Resultat dieser Mitteilung mag der Nachweis gelten, daß Quecksilbercyanid durch die Gegenwart von Kalilauge zu einem Reagens auf Acetylen, Chloracetylen und halogensubstituiertes Äthylen wird, worin das zweiwertige Quecksilber in auffälliger Weise von den Cyangruppen unabhängig wirkt.

### 57. K. A. Hofmann und H. Wagner: Die Reaktionsfähigkeit des Quecksilbercyanids.

[Mitteil. aus dem Chem. Labor. der Kgl. Akad. der Wissensch. zu München.]  
(Eingeg. am 15. Januar 1908; mitget. in der Sitz. von Hrn. W. Marckwald.)

Das Quecksilbercyanid leitet in wäßriger Lösung den elektrischen Strom nicht meßbar, liefert mit Kalilauge kein Quecksilberoxyd und mit Silbernitrat kein Cyansilber. Darum kann das Quecksilbercyanid als Typus einer durch das Fehlen der elektrolytischen Dissoziation reaktionsunfähig gemachten Verbindung angesehen werden.

Dieser weit verbreitete Glaube gründet sich jedoch auf unzureichende Beobachtungen. Richtig ist nur der Nachweis, daß Quecksilbercyanid in wäßriger Lösung keine oder nur verschwindend wenige Ionen aussendet. Dennoch reagiert es, wie wir fanden, prompt mit gewissen Silbersalzen unter Abscheidung von Cyansilber und wird

<sup>1)</sup> Beilstein I, 182, 1903.