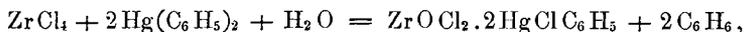


521. Walter Peters: Über ein Zirkon-Quecksilber-Doppelsalz.

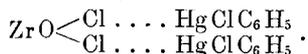
(Eingegangen am 14. August 1908.)

Seit langer Zeit kennt man schon metallorganische Verbindungen des Aluminiums, die aber unbeständig sind, da gegenüber der schwach negativen Methyl- und Äthylgruppe das Aluminium, dessen Hydroxyd amphoter reagiert, nur geringe Affinität äußert. Das Zirkon zeigt ungefähr denselben Grad von Elektropositivität, namentlich wenn man das Verhalten der Hydroxyde und Chloride beider Metalle mit einander vergleicht. Daher ließen sich Verbindungen erwarten, in denen das Zirkon entweder nur mit organischen Radikalen verbunden wäre, wie $Zr(C_2H_5)_4$, oder wenigstens solche, bei denen organische Gruppen teilweise an Stelle von anorganischen getreten wären.

Das metallische Zirkon blieb aber selbst bei tagelangem Erhitzen mit Jodäthyl oder Quecksilberäthyl im Bombenrohr auf 200° unverändert, ebenso Zirkontetrachlorid mit Quecksilberäthyl oder -phenyl in einem Schießofenrohr, das mittels der Quecksilberluftpumpe auf 1 mm evakuiert war¹⁾. Als einmal das Rohr nur mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert wurde, bildete sich beim Erhitzen ein eigenartiges Doppelsalz nach folgender Gleichung:



da beim Evakuieren etwas Feuchtigkeit ins Rohr hineingekommen war. Auffällig an diesem Salz ist seine Ätherlöslichkeit. Daß nicht etwa das Quecksilber direkt an Zirkon gebunden ist, sondern nur eine Molekularverbindung vorliegt, erhellt daraus, daß beim Erhitzen des Doppelsalzes im Vakuum das Quecksilberphenylchlorid fortsublimiert. Im Sinne der Wernerschen Theorie erklärt sich die Bildung des Doppelsalzes aus dem Affinitätsresiduum der Chloratome im Zirkontetrachlorid und des Quecksilbers im Phenylchloride:



Analoge Versuche, die ich mit Quecksilberäthyl und -*o*-tolyl²⁾ ausführte, verliefen ergebnislos.

Experimentelles.

2 g (1 Mol.) durch Sublimation gereinigtes und völlig trocknes Zirkonchlorid und 6.1 g (2 Mol.) Quecksilberphenyl wurden mit einander vermischt und in einem mit der Wasserluftpumpe evakuierten Bombenrohr einen Tag lang

¹⁾ Gemäß Ann. d. Chem. **282**, 320 (Darstellung von Magnesiumdiphenyl).

²⁾ Das Quecksilber-*p*-tolyl hat hierfür einen zu hohen Schmelzpunkt.

auf 140–150° erhitzt. Stieg die Temperatur höher, so trat Verkohlung ein. Vermied man dies, so war danach der Inhalt des Rohres grau, am Rande gelblich und infolge des gebildeten Benzols teigartig; er wurde mit absolutem Äther extrahiert. Auf dem Filter blieben bei dem Prozesse durch Reduktion entstandenes Quecksilber und Sublimat. Im Filtrat schied sich bald ein weißer Körper in Nadeln aus, der sonst nur in Pyridin löslich ist. Derselbe zersetzt sich aber oberhalb 200°, hinterläßt beim Glühen nach Ausstoßen eines weißen Rauches Zirkonoxyd und ist sehr hygroskopisch. Die Mutterlauge mußte ich in der Kälte konzentrieren, da beim Eindampfen Zersetzung eintritt. Als ich einmal eine Portion des eben dargestellten Körpers auf dem Filter bei 100° trocknete, war letzteres danach brüchig: ein Zeichen, daß Chlorwasserstoff entwich, der sich auch durch den Geruch verriet, ebenso wie vorher beim Öffnen des Schießofenrohres. Ausbeute 3.3–3.9 g.

Vakuumdestillation des Doppelsalzes. Beim Trocknen bei 100° konnte ich niemals zur Gewichtskonstanz gelangen, sondern die Substanz nahm fortwährend um auffallend große Beträge ab. Daher unterwarf ich 1 g der bei Zimmertemperatur im Vakuum getrockneten Substanz der Vakuumdestillation bei einer Ölbadhitze von 170–210° während 1½ Stunden. In den Hals des Kolbeus sublimierte bald eine weiße Masse, die ich an ihrem Schmp. (250°), ihrem Chlorgehalt und durch eine Verbrennung als Quecksilberphenylchlorid erkannte. Am Boden des Kolbens verblieb das Zirkonsalz.

Analysen: Da es also gelungen war, den neuen Körper in zwei Verbindungen zu zerlegen, von denen die eine sofort identifiziert werden konnte, blieb nunmehr übrig, durch Analysen zu entscheiden, ob die eine Komponente des Doppelsalzes $ZrOCl_2$ oder $Zr_3O_4Cl_4$ wäre, in welchen stabilen Körper das Zirkonoxychlorid bei Anwesenheit von Feuchtigkeit übergeht. Bei der Bestimmung des Quecksilbers und des Chlors mußte ich vorher das Zirkon aus der Lösung der aufgeschlossenen Substanz entfernen, indem ich es in der Kälte mit Ammoniak als Hydroxyd fällte; Erwärmung mußte wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers vermieden werden. Das Zirkon wurde als Oxyd gewogen, nachdem es in der salpetersauren Lösung der aufgeschlossenen Substanzmenge mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt worden war. Beim Glühen der Substanz hinterblieb kein Produkt von konstanter Zusammensetzung.

Die Resultate sämtlicher Bestimmungen sprechen für die Formel $Zr_3O_4Cl_4 \cdot 6HgClC_6H_5$. Im ätherischen Auszuge des Rohrinhaltes ist wohl ursprünglich das Doppelsalz $ZrOCl_2 \cdot 2HgClC_6H_5$ enthalten; $ZrOCl_2$ verwandelt sich aber während des Trocknens in $Zr_3O_4Cl_4$. Diese Annahme wird auch durch andere Umstände nahegelegt. Das Doppelsalz nimmt nämlich beim Trocknen an Gewicht stark ab, läßt dabei Chlorwasserstoff entweichen und ist danach in Äther und Pyridin unlöslich.

Verbrennungen: I. 0.2010 g Sbst.: 0.1363 g CO_2 , 0.0271 g H_2O . — II. 0.1543 g Sbst.: 0.1063 g CO_2 , 0.0220 g H_2O .

$Zr_3O_4Cl_{10}Hg_6C_{36}H_{20}$. Ber. C 18.36, H 1.28.

Gef. » I. 18.49, II. 18.79, » I. 1.50, II. 1.58.

Bestimmungen im Bombenrohr: I. 0.3056 g Sbst.: 0.0495 g ZrO_2 . —
 II. 0.3954 g Sbst.: 0.0615 g ZrO_2 . — I. 0.3081 g Sbst.: 0.1830 g HgS. —
 II. 0.2919 g Sbst.: 0.1717 g HgS. — I. 0.2811 g Sbst.: 0.1659 g AgCl. —
 II. 0.3505 g Sbst.: 0.2048 g AgCl.

Ber. Zr 11.29. Hg 51.00, Cl 15.09.

Gef. » I. 11.97, II. 11.50, » I. 51.20, II. 50.69, » I. 14.59, II. 14.45.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

522. Walter Peters: Über die Beziehungen zwischen Affinitätsresiduum und Additionsvermögen.

[I. Mitteilung: Aciditätsresiduum und Ammoniak-Addition bei Schwermetallen.]

(Eingegangen am 14. August 1908.)

Nach A. Werners Theorie der Nebenvalenzen ist die Bildung der bisher sogenannten Molekularverbindungen so zu erklären, daß die Moleküle einer solchen noch Affinitätsreste (Nebenvalenzen) verfügbar haben, welche deren Zusammenhalt bewirken. Deutlich tritt diese Erscheinung bei den Ammoniakaten hervor. Denn während ihr Auftreten bei den Schwermetallsalzen sehr häufig beobachtet wird, so addieren dagegen nur sehr wenige Leichtmetallsalze Ammoniak, da die Basizität eines stark elektropositiven Metalls die Acidität der sich mit ihm verbindenden Säure völlig absättigt.

Die Darstellung dieser Ammoniakate wurde bisher mit unzulänglichen Mitteln versucht. Man bereitete sie durch Überleiten von Ammoniak in offenen Röhren oder in wäßriger Lösung, ohne die Übelstände vermeiden zu können, daß manche Ammoniakate infolge ihres hohen Dissoziationsdruckes an freier Luft Ammoniak entweichen lassen und bei der Einwirkung wäßrigen Ammoniaks die Affinität zu Ammoniak mit jener zu Wasser, also der Tendenz zur Hydratbildung, konkurriert. Erst durch den von H. Ley und G. Wiegner konstruierten Apparat ist es möglich geworden, die Bildung von Ammoniakaten in einer abgeschlossenen Ammoniak-Atmosphäre vor sich gehen zu lassen und die Zusammensetzung selbst eines bei tiefer Temperatur gebildeten Ammoniakats festzustellen. Von den erwähnten Autoren wurde bereits nachgewiesen, daß Glykokollkupfer bei Zimmertemperatur 2, bei tiefer Temperatur aber 4 Moleküle Ammoniak addiert.

¹⁾ Ztschr. f. Elektrochemie **1905**, 590. G. Wiegner, Inaug.-Dissertation, Leipzig 1906.