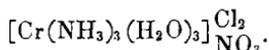


0.3698 g Sbst.: 0.1062 g Cr_2O_3 . — 0.3660 g Sbst.: 0.1056 g Cr_2O_3 . —
 0.1464 g Sbst.: 0.2398 g AgCl . — 0.1481 g Sbst.: 20.4 ccm N (18° , 744 mm).

$\text{CrN}_3\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}_3$. Ber. Cr 19.76, N 15.97, Cl 40.33.

Gef. » 19.66, 19.76, » 15.50, » 40.50.

Triaquo-triammin-chromidichlorid-nitrat,



Wird zu der konzentrierten Lösung des Triaquochlorids unter Kühlung tropfenweise konzentrierte Salpetersäure zugegeben, so scheiden sich in kurzer Zeit zinnberrote Krystalle ab, die sich in Wasser mit tieferer Farbe lösen. Das mit Alkohol und Äther säurefrei gewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Salz wurde zur Analyse verwendet.

0.2952 g Sbst.: 0.0790 g Cr_2O_3 . — 0.3800 g Sbst.: 0.1009 g Cr_2O_3 . —
 0.1516 g Sbst.: 0.1498 g AgCl . — 0.1488 g Sbst.: 25.9 ccm N (21° , 737 mm).
 — 0.2890 g Sbst.: 48.7 ccm N (20° , 746 mm).

$\text{CrN}_4\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Cl}_2$. Ber. Cr 17.97, Cl 24.45, N 19.36.

Gef. » 18.32, 18.18, » 24.44, » 19.10, 18.82.

613. K. A. Hofmann und H. Kirmreuther: Metallsalze von Monochlor- und Monobrom-acetylen.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Akad. der Wiss. zu München.]
 (Eingeg. am 28. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Sachs.)

Wir haben früher¹⁾ mitgeteilt, daß aus Trichloräthylen und alkalischer Quecksilbercyanidlösung das Mercuri-trichlor-äthylenid, $\text{Hg}(\text{CCl}_2\text{CCl}_2)_2$, entsteht. Diese aus Äther oder Chloroform gut krystallisierbare Verbindung fällt vor allem durch ihre Beständigkeit auf, denn heiße, 10-prozentige Salzsäure greift zunächst nicht an, und selbst Cyankaliumlösung wirkt nur sehr langsam spaltend. Auch Chlorgas spaltet erst bei starker Belichtung in Quecksilberchlorid und Hexachloräthan.

Das auf gleichem Wege aus Acetylentetrabromid dargestellte, gleichfalls sehr beständige Mercuri-tribrom-äthylenid bildet aus Chloroformlösung so charakteristische Krystalle, daß wir die von Hrn. Dr. Steinmetz ausgeführten Messungen hier beifügen.

¹⁾ Diese Berichte 41, 314 [1908].

Hg(CBr : CBr₂)₂: monoklin, prismatisch; a : b : c = 1.4829 : 1 : 0.5637.
 $\beta = 105^\circ 26'$.

Beobachtete Formen:

m {110}, q {011}, a {100}, e {20 $\bar{1}$ }.

Die Krystalle sind meistens nach m prismatisch ausgebildet, seltener sind m und q im Gleichgewicht; a tritt manchmal als ganz schmale Abstumpfung an der vorderen Prismenkante auf. Die q-Flächen sind im allgemeinen besser ausgebildet als die m-Flächen. e wurde nur als Spaltfläche konstatiert..

	Berechnet	Beobachtet
(110) : (1 $\bar{1}$ 0) =	—	110° 03'
(011) : (0 $\bar{1}$ 1) =	—	57° 02'
($\bar{1}$ 10) : (011) =	—	75° 06'
(110) : (011) =	58° 52'	58° 52'
($\bar{1}$ 10) : ($\bar{2}$ 01) =	74° 50'	74° 42'
(011) : ($\bar{2}$ 01) =	49° 42'	49° 09'

Zwillinge nach dem Orthopinakoid. Diamantglanz. Auf den m-Flächen beträgt die Auslöschungsschiefe etwa 13 $\frac{1}{2}$ ° gegen die Prismenkanten im Natriumlicht.

Die Analyse und das chemische Verhalten von Mercuritribromäthylenid sind schon früher¹⁾ mitgeteilt worden.

Die Entstehung von Mercuri-tribromäthylenid aus dem Acetylentetrabromid zeigt, daß alkalische Quecksilbercyanidlösung außer dem Eintritt von Quecksilber auch die Abspaltung von Halogenwasserstoff bewirkt, ein Vorgang, der auch bei dem Acetylentetrachlorid stattfindet und die Darstellung von Mercuritrichloräthylenid gestattet, ohne daß man vorerst das Trichloräthylen bereiten muß.

Auch aus dem Dichloräthylen, CHCl:CHCl, wird durch alkalische Quecksilbercyanidlösung Säure abgespalten und Mercuri-chloracetylid, Hg(C:CCl)₂, in guter Ausbeute erhalten.

Dieses nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform völlig reine Mercurichloracetylid liefert beim Erwärmen mit Cyankaliumlösung und Lauge ganz reines Chloracetylen, und in gleicher Weise läßt sich aus Mercuribromacetylid reines Bromacetylen gewinnen.

Allerdings entsteht auch durch Kochen von Dichloräthylen mit alkoholischem Kali nach unserer Erfahrung fast reines Monochloracetylen; aber dieses Verfahren hat den Nachteil, daß sich dieses Gas in Alkohol sehr leicht löst und deshalb nachträglich beim Auseinandernehmen des Apparates infolge seiner Selbstentzündlichkeit ge-

¹⁾ Diese Berichte 41, 315 [1908].

fährliche Explosionen verursacht, sowie die alkoholischen Flüssigkeiten an die Luft gelangen.

Aus diesem Grunde sowohl als auch deshalb, weil wir für unsere folgenden Versuche absolut reines Monochloracetylen brauchten, namentlich frei von Aldehyd, der aus alkoholischer Kalilauge stets mit entwickelt wird, stellten wir das Monochloracetylen aus dem Quecksilbersalz mit alkalischer Cyankaliumlösung in einer Wasserstoff-Atmosphäre dar.

Für die Monohalogenacetylene kommt neben der dieser Bezeichnung entsprechenden Formulierung neuerdings auch die Auffassung von Neff¹⁾ und Lawrie²⁾ in Betracht, wonach diese Verbindungen zweiwertigen Koblenstoff enthalten und zur Acetylid-Reihe gehören.

Ohne diese Frage endgültig entscheiden zu wollen, sei hier nur der Nachweis geliefert, daß Monochloracetylen und Monobromacetylen ganz ähnliche Metallverbindungen liefern wie das Acetylen selbst, so daß für uns kein Grund vorliegt, die früher üblichen Formeln $\text{CH}:\text{CCl}$ und $\text{CH}:\text{CBr}$ zu verlassen.

Außer normalem Silber-, Kupfer- und Mercurisalz bildet Monochloracetylen mit Quecksilberchlorid Trichlorquecksilber-essigsäure, $(\text{ClHg})_3\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$, in derselben Weise wie aus Quecksilberchlorid und Acetylen³⁾ Trichlorquecksilberaldehyd, $(\text{ClHg})_3\text{C}.\text{COH}$, entsteht.

Zur Darstellung von Mercurimonochloracetylid schüttelt man Dichloräthylen, $\text{CHCl}:\text{CHCl}$, mit einer Lösung von 50 g Quecksilbercyanid und 23 g Ätzkali in 200 ccm Wasser solange, bis der weiße, zähe Niederschlag nicht mehr zunimmt. Dieser wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit heißem Chloroform im Extraktionsapparate ausgezogen. Aus der Chloroformlösung scheiden sich dünne Tafeln ab von quadratischem Umriß, starker Doppelbrechung und Streifung längs den Kanten.

0.1222 g Sbst.: 0.1088 g AgCl und 0.0893 g HgS .

HgC_4Cl_2 . Ber. Hg 62.71, Cl 22.25.

Gef. » 62.97, » 22.01.

Bei 195° erfolgt Verpuffung. Durch Cyankaliumlösung wird das an der Luft selbstentzündliche Monochloracetylen entwickelt.

Nach alledem ist dieses Mercurichloracetylid identisch mit dem von uns früher⁴⁾ auf umständlichem Wege erhaltenen Chloracetylid. Unter anderem eignet sich das jetzt leicht zugängliche Mercurichlor-

¹⁾ Ann. d. Chem. 298, 336. ²⁾ Amer. Chem. Journ. 36, 487.

³⁾ K. A. Hofmann, diese Berichte 31, 2783 [1898]; 32, 874 [1899]; 37, 4459 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 41, 316 [1908].

acetylid zur Darstellung von gemischten Kohlenstoffhalogeniden. Zum Beispiel entsteht das Chlor-trijod-äthylen, CClJ:CJ_2 , durch Einwirkung von Jod in folgender Weise.

Mercurichloracetylid wird in Äther suspendiert und allmählich mit soviel ätherischer Jodlösung versetzt, daß die Braunfärbung auch bei mehrstündigem Stehen im Licht bestehen bleibt. Die Lösung wird dann vom Quecksilberjodid getrennt und im Vakuum eingedampft. Der braunen Krystallmasse entzieht man durch Natriumthiosulfatlösung das freie Jod und krystallisiert den Rückstand aus Äther. Besonders schöne Krystalle erhält man aus Eisessiglösung, nämlich langgestreckte Platten mit lebhaften Polarisationsfarben, die parallel der langen Kante auslöschen.

0.1566 g Sbst.: 0.3055 g $\text{AgCl} + \text{AgJ}$; dieses übergeführt in $\text{AgCl} = 0.2081$ g Chlorsilber. — 0.1602 g Sbst.: 0.0326 g CO_2 .

CJCl:CJ_2 . Ber. C 5.57, J 86.18, Cl 8.24.

Gef. » 5.54, » 86.36, » 8.74.

Die licht grüngelben Krystalle schmelzen bei $78-80^\circ$, verlieren bei höherer Temperatur Jod, und schließlich verpufft der Rückstand mit Flammerscheinung.

Mercuri-monobromacetylid, $\text{Hg}(\text{C}:\text{CBr})_2$ kann aus Dibromäthylen und alkalischer Quecksilbercyanidlösung erhalten werden, entsteht aber auch beim Einleiten des aus Tribromäthylen und alko-holischem Kali entwickelten Gasgemisches in die alkalische Quecksilbercyanidlösung. Der flockige Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Chloroform krystallisiert. Die stark glänzenden, dünnen, rechteckigen Platten löschen parallel den Diagonalen aus, sind in Chloroform, Alkohol, Äther ziemlich schwer löslich, schwärzen sich bei $153-155^\circ$ und verpuffen dann unter Feuererscheinung mit starker Rußabscheidung, wobei der furchtbare Geruch nach den Oxydationsprodukten des Bromacetylen auftritt. Beim Reiben auf Ton erfolgt starke Detonation.

0.1340 g Sbst.: 0.0578 g CO_2 . — 0.1060 g Sbst.: 0.0982 g AgBr , 0.0610 g HgS .

$\text{Hg}(\text{C}:\text{CBr})_2$. Ber. C 11.75, Hg 49.02, Br 39.21.

Gef. » 11.76, » 49.59, » 39.42.

In kaltem Wasser ist die Substanz unlöslich, beim Erwärmen geht sie mit den Wasserdämpfen über. Verdünnte Salzsäure greift in der Kälte nicht an, spaltet aber beim Kochen in Quecksilberchlorid und Monobromacetylen, das an seinem entsetzlichen Geruch, wie an der Nebelbildung beim Zusammentreffen mit Luft erkannt wird. In gleicher Weise erfolgt Spaltung durch heiße Cyankaliumlösung, während Schwefelwasserstoff nur langsam einwirkt.

Wie das Quecksilberacetylid, $\text{Hg}(\text{C}:\text{CH})_2$, so lagert auch dieses Bromacetylid Quecksilberbromid an und geht dabei in ein weißes amorphes Pulver über, das sich in Kalilauge leicht auflöst und durch Fällen mit verdünnten Säuren eine quecksilbersubstituierte Essigsäure liefert.

Wie schon erwähnt wurde, entsteht aus Mercurichloracetylid und aus Mercuribromacetylid durch Erwärmen mit Cyankaliumlösung reines Monochlor- bzw. Monobrom-acetylen. Für das Monochloracetylen haben wir den Beweis, daß es auf diesem Wege absolut rein erhalten wird, dadurch geliefert, daß wir das Gas auf alkalische Quecksilbercyanidlösung wirken ließen und so das Ausgangsmaterial, nämlich das Mercurichloracetylid, in unverminderter Menge zurück erhielten. Die Abwesenheit von Acetylen in dem Gase läßt sich durch Behandeln des trocknen Quecksilberniederschlags mit Chloroform erkennen, wobei das Quecksilberacetylid ungelöst zurückbleibt.

Um mit Chlor- oder Brom-acetylen gefahrlos experimentieren zu können, muß man die Luft aus dem Gefäße vollkommen durch Wasserstoff verdrängen, denn beide, namentlich aber das Chloracetylen, entzünden sich an der Luft und verbrennen bei mangelhaftem Luftzutritt mit starker Rußabscheidung. In Gegenwart von viel Luft erfolgt Explosion. Zu beachten ist die bedeutende Löslichkeit von Chloracetylen in Wasser, die beim Auseinandernehmen der Entwicklungs- und Absorptionsgefäße zu Unfällen Veranlassung gibt, wenn man nicht durch nachträgliches stundenlanges Durchleiten von Wasserstoff das gelöste Gas vertrieben hat.

Schon Wallach¹⁾ hat beobachtet, daß Chloracetylen mit ammoniakalischer Kupferchloridlösung einen gelbroten, mit ammoniakalischer Silberlösung einen weißen Niederschlag gibt, die beide leicht explodieren.

Wir fanden, daß der beim Einleiten von Chloracetylen in ammoniakalische Silbernitratlösung ausfallende weiße Niederschlag am Licht sehr schnell braun wird und nach dem Trocknen schon bei schwachem Reiben viel heftiger explodiert als Acetylen Silber. Cyankaliumlösung macht das selbstentzündliche Gas wieder frei. Beim Aufgießen von verdünnter Salzsäure erfolgen unter der Flüssigkeit gefährliche Verpuffungen. Die Analyse gelang durch Zersetzen mit Schwefelammonium und Überführen von Schwefel Silber in Chlorsilber.

0.0902 g Sbst.: 0.0766 g AgCl.

$\text{Ag}:\text{C}:\text{CCl}$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 63.92.

Auch der orangegelbe Niederschlag aus Chloracetylen und ammoniakalischer Kupferchloridlösung explodiert viel leichter und

¹⁾ Ann. d. Chem. **203**, 88.

heftiger als das Cuproacetylid, verändert sich aber an der Luft und beim Auswaschen so schnell, daß die Analyse einen um 9% zu hohen Kupfergehalt ergab. Doch bewies die Entwicklung von Chloracetylen beim Behandeln mit Salzsäure und mit Cyankaliumlösung, daß auch hier das Metallsalz des Monochloracetylen vorliegt.

Leitet man das mit viel Wasserstoff verdünnte Chloracetylen durch eine kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung, so fällt allmählich ein schweres, weißes, krystallines Pulver nieder, das nach dem Waschen mit schwach salzsäurehaltigem Wasser, Alkohol und Äther genügend rein ist.

0.1743 g Sbst.: 0.0224 g CO₂, 0.0066 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 0.0198 g CO₂, 0.0052 g H₂O. — 0.1604 g Sbst.: 0.1436 g HgS. — 0.1268 g Sbst.: 0.1130 g HgS. — 0.2486 g Sbst.: 0.2226 g HgS. — 0.1786 g Sbst.: 0.1049 g AgCl nach dem Erhitzen mit Soda-Salpeter-Mischung. — 0.1494 g Sbst.: 0.0850 g AgCl nach dem Erhitzen mit Soda-Salpeter-Mischung.



Ber. C 3.14, H 0.13, Hg 78.58, Cl 13.95.

Gef. » 3.50, 3.57, » 0.37, » 77.16, 77.14, 76.79, » 14.52, 14.05.

Beim trocknen Erhitzen schwillt die Substanz stark auf und hinterläßt sehr voluminöse Kohle, während Kalomel sublimiert.

Verdünnte, heiße Salzsäure löst ohne Rückstand und spaltet in Quecksilberchlorid und Essigsäure. Cyankaliumlösung bildet Quecksilbercyanid und Acetat. Verdünnte Kalilauge löst in der Kälte völlig klar auf, beim Erwärmen fällt polymere Quecksilberessigsäure nieder.

Nach diesen Reaktionen und nach dem Zusammenhang mit den folgenden Verbindungen ist dieses Produkt aus Chloracetylen und Quecksilberchlorid die *Tris-chlorquecksilber-essigsäure*, (ClHg)₃C · CO₂H.

Da bei der soeben mitgeteilten Darstellung aus dem Quecksilberchlorid Salzsäure abgespalten wird, die auf die Quecksilberessigsäure teilweise zersetzend einwirkt, empfiehlt es sich zur Erzielung einer quantitativen Ausbeute, eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 200 ccm Wasser mit nachfolgendem Zusatz von 10 g Natriumacetat zu verwenden. Der hieraus durch Chloracetylen gefällte weiße, pulverige Niederschlag entspricht nach dem Auswaschen mit 1-prozentiger Essigsäure, Alkohol und Äther der Dichlor-monohydroxy-tri-quecksilber-essigsäure, (ClHg)₂(HO · Hg)C · CO₂H.

0.1880 g Sbst.: 0.0248 g CO₂, 0.0034 g H₂O. — 0.1420 g Sbst.: 0.1330 g HgS. — 0.1748 g Sbst.: 0.1646 g HgS. — 0.1894 g Sbst.: 0.0791 g AgCl. — 0.1844 g Sbst.: 0.0765 g AgCl.

$C_2Hg_3Cl_2O_2H_2$. Ber. C 3.22, H 0.27, Hg 80.53, Cl 9.53.
 Gef. » 3.59, » 0.20, » 80.70, 81.14, » 10.32, 10.26.

Dem Verhalten nach stimmt diese Substanz mit der vorhergehenden völlig überein. Durch Lösen in kalter verdünnter Kalilauge und Fällen mit Kohlendioxyd erhält man aus beiden die *Tris*-Hydroxyquecksilber-essigsäure, $(HO.Hg)_3C.CO_2H$, als gelblichweißes Pulver, das beim Erhitzen schwach verpufft und von Salzsäure oder Cyankalium sogleich gespalten wird.

0.1818 g Sbst.: 0.0232 g CO_2 , 0.0110 g H_2O . — 0.1076 g Sbst.: 0.1064 g HgS.

$(HO.Hg)_3C.CO_2H$. Ber. C 3.38, H 0.56, Hg 84.74.
 Gef. » 3.47, » 0.66, » 85.21.

Die Reaktion zwischen Chloracetylen $CH:CCl$ und Quecksilberchlorid verläuft wahrscheinlich in der Weise, daß zunächst die Ionen $ClHg^+$ und Cl^- angelagert werden, dann der Wasserstoff als Salzsäure austritt und dadurch nochmals die Anlagerung der genannten Ionen ermöglicht wird. So käme schließlich unter Sättigung aller Valenzen das Trichlorid, $(ClHg)_3C.CCl_3$, zustande, wenn nicht die Hydrolyse zur Carboxylgruppe führte.

Die primäre Bildung von Chloracetylid, $Hg(C:CCl)_2$, ist nicht anzunehmen, da aus diesem durch Anlagerung von Quecksilberchlorid eine Essigsäure hervorgehen muß, die zwei Moleküle durch Quecksilber gebunden enthält. In der Tat erhält man durch Schütteln von Chloracetylid $Hg(C:CCl)_2$ mit Quecksilberchlorid-Natriumacetat-Lösung eine Säure von der Analysenformel $C_4Hg_3Cl_4O_2H_2$, die also eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt als die Triquecksilber-essigsäure, sich aber wie diese in Lauge löst und auch gegen Salzsäure usw. ähnlich verhält.

Jedenfalls ergibt sich aus dem hier Mitgeteilten, daß Chloracetylen auf Quecksilberchlorid in derselben Weise einwirkt wie das Acetylen. Dieses liefert fast quantitativ den *Tris*-chlorquecksilber-aldehyd¹⁾, $(ClHg)_3C.COH$, jenes die *Tris*-chlorquecksilberessigsäure $(ClHg)_3C.CO_2H$, die sich nach dem Oxydationsgrade in gleicher Weise von einander unterscheiden wie Acetylen und Chloracetylen.

¹⁾ Diese Berichte **37**, 4459 [1904].