Mitteilung aus dem pharmazeutischen Institut
der Universität Breslau.

Ueber Verbindungen des Hexamethylentetramins (Urotropin) mit anorganischen Säuren und Metall- salzen.

Von Dr. Bruno Grützner.

(Eingegangen den 23. VI. 1898.)

Die von Butlerow durch Leiten von Ammoniak über Methylenoxyd entdeckte Base $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, Hexamethylentetramin oder auch nur Hexamethylenamin genannt, in neuester Zeit unter dem Namen Urotropin als Heilmittel eingeführt, wurde bereits von seinem Entdecker durch die Analyse des salzsauren Salzes als einsäurige Base erkannt. Wie später aus den von anderen Forschern dargestellten Verbindungen hervorgeht, kann das Hexamethylenamin auch zweibasisch auftreten, jedoch spalten diese Salze sehr leicht Säure ab. Bis jetzt sind ausser dem salzsauren Salz folgende anorganische Salze des Hexamethylenamins bekannt geworden: von Hartung¹⁾ das schwefligsaure Salz, von Moschatos und Tollens²⁾ Hexamethyldinitrat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot (\text{HNO}_3)_2$ und Hexamethylenphosphat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, von R. Cambier und A. Brochet³⁾ ein neutrales Sulfat $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2\text{H}_2\text{SO}_4$ und ein saures Sulfat $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, sowie die Verbindungen mit Chromsäure von den Zusammensetzungen $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$ und $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4)_2\text{Cr}_4\text{O}_{18}\text{H}_2$.

Die Reihe der bekannten Salze habe ich noch um einige vermehrt. Auch hier entspricht das chemische Verhalten des Hexamethylenamins vornehmlich dem einer einsäurigen Base.

Das für die Versuche gebrauchte Hexamethylenamin wurde durch Abdampfen einer Formaldehydlösung mit überschüssigem Ammoniak nach den Angaben Hofmanns dargestellt. Zur Reinigung wurde der Abdampfrückstand aus heissem Alkohol umkrystallisiert und das abgesaugte Krystallpulver mit Aether abgewaschen. Es war blendend weiss und besass den eigenartig süssen Geschmack, der dieser interessanten Base zukommt. Bei der Darstellung machte ich die Beobachtung, dass eine kalt gesättigte wässrige Lösung des Hexamethylen-

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. (2) **43**, 598, **46**, 10.

²⁾ Ann. d. Chem. 272, (1892), pag. 271 u. f.

³⁾ Chem. Zentralbl. 1895, 1129.

amins beim Erwärmen eine beträchtliche Abscheidung giebt, die bei erfolgreicher Abkühlung wieder verschwindet. Diese Erscheinung findet vielleicht ihre Erklärung darin, dass das Hexamethylenamin in der Wärme Wasser chemisch zu binden vermag und die neue Verbindung einen geringeren Grad von Löslichkeit besitzt.

Ich gehe nun zur Beschreibung einiger bisher noch nicht dargestellten Salze des Hexamethylenamins über.

Bromwasserstoffsäures Hexamethylenamin

fällt in feinen, weissen Nadeln aus, wenn zu einer alkoholischen Hexamethylenaminlösung Bromwasserstoffsäure zugesetzt wird. Ist letztere im Ueberschuss vorhanden, so enthält das mit Alkohol ausgewaschene und über Chlorcalcium getrocknete Präparat mehr Brom, als der Verbindung $C_6H_{12}N_4 \cdot HBr$ entspricht.

0,7388 g Substanz gaben 0,6758 g AgBr = 0,28757 g Br = 39,92 % Br.

Berechnet für: $C_6H_{12}N_4 \cdot HBr$ = 36,19 % Br.

„ „ $C_6H_{12}N_4 \cdot (HBr)_2$ = 52,98 „ Br.

Das analysierte Salz enthielt demnach etwas $C_6H_{12}N_4 \cdot (HBr)_2$.

Bei Anwendung von überschüssigem $C_6H_{12}N_4$ entspricht die Verbindung der Formel $C_6H_{12}N_4 \cdot HBr$.

0,4360 g Substanz gaben 0,3685 g AgBr = 0,15680 g Br = 35,97 % Br.

In Wasser ist das Salz mit saurer Reaktion ausserordentlich leicht löslich.

Jodwasserstoffsäures Hexamethylenamin.

Es wird erhalten wie das bromwasserstoffsäure Salz, ist in Wasser leicht löslich, zersetzt sich aber sofort unter Jod-Abscheidung. Die Verbindung ist gegen Wasser so empfindlich, dass es nicht gelang, ein absolut weisses Salz zu erhalten, trotzdem nach dem Auswaschen mit 96 % Alkohol und gutem Absaugen sofort im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurde.

0,5740 g Substanz gaben 0,4943 g AgJ = 0,26713 g J = 46,53 % J.

Berechnet für: $C_6H_{12}N_4 \cdot HJ$ = 47,98 % J.

Arsensaures Hexamethylenamin.

Wässrige Lösungen von Arsensäure und Hexamethylenamin geben selbst in konzentriertem Zustand keine Abscheidung. Benutzt man indes alkoholische Lösungen, so entsteht ein seidenglänzender, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen zwischen Fliesspapier an der Luft der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 \cdot H_3AsO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ entsprach. Das Salz war analog dem

Phosphat durch Anlagerung einer Molekel krystallisierter Arsensäure entstanden.

3,4071 g lufttrockene Substanz bei 105° getrocknet, verloren 0,1366 g an Gewicht = 4,00% H₂O.

Zur Bestimmung des Arsens wurde mit HCl und KClO₃ oxydiert und dann mit Magnesiamixtur gefällt.

0,5326 g lufttr. Substanz gab 0,2824 g Mg₂As₂O₇ = 0,25871 g H₃AsO₄
= 48,57% H₃AsO₄.

Berechnet auf: C₆H₁₂N₄ · H₃AsO₄ + ½ H₂O = 3,09% H₂O = 48,79% H₃AsO₄.

Arsenigsaures Hexamethylenamin konnte nicht erhalten werden.

Verbindungen des Hexamethylenamins mit Metallsalzen.

Schon Butlerow war es bekannt, dass das Hexamethylenamin mit Silbernitrat und mit Platinchlorid Verbindungen giebt. Pratesi¹⁾, der später das Silbersalz analysierte, fand die Zusammensetzung (C₆H₁₂N₄)₂(AgNO₃)₃, während Tollens²⁾ für die Platinverbindung die Formel (C₆H₁₂N₄HCl)₂PtCl₄ + 4H₂O angab. Nach längerer Pause haben in letzter Zeit Moschatos und Tollens³⁾ das Studium des Hexamethylenamins in seinem Verhalten gegen Säuren, Metallsalze und organische Verbindungen wieder aufgenommen und sind in mehrfacher Beziehung zu interessanten Resultaten gelangt. Ausser den bereits erwähnten Salzen des Hexamethylenamins haben die Verfasser auch weitere Verbindungen mit Metallsalzen erhalten und zwar ein Goldsalz C₆H₁₂N₄ · AuCl₃ und eine Doppelverbindung mit basischem Merkurinitrat (C₆H₁₂N₄)₄(HgNO₃OH)₃ + 10H₂O. Bei Einwirkung des Hexamethylenamins auf andere Metallsalze wie Kupfer, Blei, Zink, Cadmium erhielten Moschatos und Tollens wohl auch Niederschläge, diese erhielten aber kein Hexamethylenamin, sondern bestanden nur aus basischem Metallsalz. Es schien daher, wie wenn das Hexamethylenamin sich nur mit Salzen der Edelmetalle, allenfalls auch noch mit Quecksilber zu Doppelverbindungen vereinen könnte.

Eingehende Versuche zeigten mir jedoch, dass es sehr wohl gelingt, Doppelverbindungen des Hexamethylenamins auch mit Salzen der Nichtedelmetalle zu erhalten. Als besonders reaktionsfähig erwiesen sich die Chloride der Metalle. In den Fällen, wo Hexamethylenamin nur basisches Metallsalz ausscheidet, konnte nach Zusatz von freier Säure eine Verbindung des Hexamethylenaminsalzes mit dem Metallsalz erhalten werden, z. B. C₆H₁₂N₄HCl · ZnCl₂.

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 16, 2918.

²⁾ Ann. d. Chem. 115, 322.

³⁾ Ann. d. Chem. 272, pag. 271 u. f.

Hexamethylenamin-Silbernitrat.

Das oben erwähnte von Pratesi analysierte Silbersalz, dargestellt durch Versetzen einer wässrigen Hexamethylenamin-Lösung mit Silbernitrat, besitzt die Zusammensetzung $(C_6H_{12}N_4)_2(AgNO_3)_3$. Verfährt man indes umgekehrt, d. h. fügt man zu überschüssiger Silberlösung eine wässrige Lösung von Hexamethylenamin, so bilden sich sofort flimmernde und glitzernde Kryställchen, die sich fest an die Gefäßwandung ansetzen. Konzentrierte Lösungen sind zu vermeiden, da sich der Niederschlag sonst in Klumpen abscheidet. Zum Auswaschen der Kryställchen wurde, um grössere Verluste zu vermeiden, nicht Wasser, sondern Alkohol verwendet. Im Filtrat schieden sich durch diesen von neuem Krystalle aus, die indes nicht zur Analyse benutzt wurden. Das lufttrockene Salz zeigte unter dem Mikroskop rhombische Tafeln, war sehr wenig lichtempfindlich und löste sich in Wasser mit neutraler Reaktion auf. Im Glühröhrchen erhitzt, verkohlte die Substanz, beim stärkeren Erhitzen blieb fein verteiltes metallisches Silber zurück.

Ag-Bestimmung: 0,5466 g Substanz vorsichtig erhitzt, dann geglüht, gab 0,1916 g Ag = 35,05 % Ag = 55,17 % $AgNO_3$.

2. 0,8250 g Substanz = 0,3823 g AgCl = 0,4529 g $AgNO_3$ = 54,90 % $AgNO_3$.

Gef. i. M.:
55,03 % $AgNO_3$.

Berechnet für:

$C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$ = 54,83 % $AgNO_3$.
 $(C_6H_{12}N_4)_2(AgNO_3)_3$ = 64,55 % $AgNO_3$.

Die analysierte Verbindung war demnach zusammengesetzt: $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$. Es vermag sich also Silbernitrat je nach den Bedingungen in verschiedenen Verhältnissen mit Hexamethylenamin zu verbinden.

Es erschien mir die Annahme nicht unwahrscheinlich, dass die Fähigkeit, Silbernitrat zu addieren, auch das salpetersaure Hexamethylenamin besitzen würde. Durch Einwirkung molekularer Mengen Silbernitrat und Hexamethylenamin bei Gegenwart von Salpetersäure erhielt ich einen mikrokrySTALLINISCHEN Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen sich in Wasser allmählich mit neutraler Reaktion löste, aber in seinem sonstigen Verhalten von dem ersten Silbersalz abwich. Im Porzellantiegel über einer kleinen Bunsenflamme erhitzt, so dass die Flamme noch nicht den Tiegel berührte, versprühte das Pulver unter Zurücklassung von höchst fein verteiltem Silber und einem Anflug von Kohle, während das Silbersalz $C_6H_{12}N_4 \cdot AgNO_3$ unter ganz gleichen Bedingungen nur allmählich eine Verkohlung zeigte. Offenbar war in dem neuen Präparat eine grössere Menge gebundener Salpetersäure vorhanden.

Analyse: 0,7752 g Subst. = 0,3618 g AgCl = 0,27229 Ag = 35,12 % Ag.
 0,5596 „ „ = 0,2604 „ AgCl = 0,19598 Ag = 35,02 „ Ag.

Von einer quantitativen Bestimmung der Salpetersäure in einer Verbindung wie der vorliegenden, die auf Säurezusatz Formaldehyd und durch Laugen Ammoniak entwickelt, musste ich absehen, da keine der bekannten Methoden hier anwendbar erschien. Ich suchte daher nach einer Methode, das vorhandene Hexamethylenamin zu bestimmen und benutzte hierzu die Eigenschaft des aus Hexamethylenamin durch Säurezusatz freiwerdenden Formaldehyds Chlorsäure zu Chlorwasserstoffsäure zu reduzieren, welche an Silber gebunden als Chlorsilber gewogen wird.¹⁾

1. 0,6198 g Substanz wurden in einer Druckflasche mit ca. 1 g KClO₃ und 1 g AgNO₃ versetzt, in Wasser gelöst, darauf Salpetersäure zugegeben und erhitzt, bis die über dem Niederschlag von AgCl befindliche Flüssigkeit nach dem Umschütteln und weiteren Erhitzen sich nicht mehr trübte. AgCl gewogen = 0,5233 g = 0,25526 g C₆H₁₂N₄ = 41,18 % C₆H₁₂N₄.

2. 0,5874 g Subst. gab 0,4950 g AgCl = 0,24146 g C₆H₁₂N₄ = 41,10 % C₆H₁₂N₄.

Die Umrechnung des Ag Cl auf C₆H₁₂N₄ erklärt sich aus folgenden Gründen:

Gefunden i. M.: 35,07 % Ag und 41,14 % C₆H₁₂N₄.

Hiernach ist das einfachste Verhältnis von Silber zu C₆H₁₂N₄ ausdrückbar durch die Zahlen 1 : 1,105. Es lag also keine einheitliche Verbindung vor, sondern ein Gemisch von C₆H₁₂N₄ · HNO₃ · AgNO₃ mit C₆H₁₂N₄ · AgNO₃.

Herr Geheimrat E. Schmidt-Marburg hatte die Güte, mich brieflich darauf aufmerksam zu machen, dass diese Bestimmungsweise wohl für reinen Formaldehyd oder Paraformaldehyd befriedigende Resultate giebt, für käufliche Formalinlösung aber die Zahlen infolge eines mehr oder minder grossen Gehaltes an Methylalkohol stets zu hoch ausfallen.

Hexamethylenamin-Quecksilberchlorid

Diese Verbindung entsteht, wenn zu einer wässrigen Quecksilberchloridlösung eine Hexamethylenaminlösung gesetzt wird als weisser Niederschlag, der unter dem Mikroskop spiessige Nadeln zeigt. Das trockene, ziemlich leichte Pulver ist gerieben stark elektrisch,

¹⁾ B. Grützner, Formaldehyd-Bestimmung, Arch. d. Pharm., Bd. 234, pag. 645.

löst sich in Wasser nur wenig, hingegen auf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen unter Formaldehyd-Entwicklung auf. Beim Kochen mit Wasser wird das Pulver zersetzt. Im Glühröhrchen tritt Verkohlung und Bildung von Quecksilberkügelchen auf. Die Quecksilberbestimmung wurde durch Glühen mit Aetzkalk im einerseits geschlossenen schwer schmelzbaren Glasrohr ausgeführt, das überdestillierte Quecksilber als solches gewogen. Chlor wurde durch Glühen der Substanz mit chlorfreier Soda in Chlornatrium bzw. Chlorsilber übergeführt.

Analyse: 2,5653 g lufttrockene Verbindung, bei 105° getrocknet, verloren 0,0011 g an Gewicht = 0,04 % Feuchtigkeit. Die in Arbeit genommenen Mengen wurden lufttrocken abgewogen, aber auf getrocknete Substanz umgerechnet.

1,5952 g Subst. gaben 0,9316 g Hg = 58,40 % Hg,
 1,6110 „ „ „ 0,9393 „ Hg = 58,30 „ Hg,
 0,6486 „ „ „ 0,5431 „ AgCl = 0,13435 g Cl = 20,71 % Cl.
 0,5647 „ „ „ 0,4738 „ AgCl = 0,11721 „ Cl = 20,75 „ Cl.

Gefunden i. M.: 58,35 % Hg und 20,73 % Cl.

Ein basisches Quecksilbersalz lag hier nicht vor, denn die Verhältniszahl von Hg:Cl ist genau wie 1:2. Die gefundenen Zahlen stimmen auf die Verbindung $C_6H_{12}N_4 \cdot (HgCl_2)_2$. Hierfür berechnet sich: 58,65 % Hg und 20,82 % Chlor.

b) $C_6H_{12}N_4 \cdot HgCl_2$.

Setzt man zu einer alkoholischen Hexamethylenaminlösung eine molekulare Menge Quecksilberchlorid in Alkohol gelöst, hinzu, so scheidet sich sofort ein feinkrystallinischer Niederschlag ab, der ausgewaschen und getrocknet ein schweres, gerieben nicht elektrisches Pulver ist. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

1,5718 g Subst. gaben 0,7670 g Hg = 48,79 % Hg,
 0,7895 „ „ „ 0,5646 „ AgCl = 0,13967 g Cl = 17,69 % Cl.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_{12}N_4 \cdot HgCl_2$:
48,79 % Hg,	48,66 % Hg,
17,69 „ Cl.	17,27 „ Cl.

Demnach vermag Hexamethylenamin je nach den Bedingungen ein und zwei Molekeln Quecksilberchlorid zu addieren.

Salzsaures Hexamethylenamin-Quecksilberchlorid
 $(C_6H_{12}N_4 \cdot HCl)_2(HgCl_2)_2$.

3,5 g Hexamethylenamin wurden in wenig Wasser gelöst, mit Alkohol verdünnt und die zur Bildung des salzsauren Salzes nötige Menge Salzsäure (25 ccm Norm.-HCl) hinzugegeben. Hierzu wurde

in dünnem Strahle alkoholische Quecksilberchloridlösung ($6,77 \text{ g HgCl}_2$) gefügt. Die angewandten Mengen entsprechen gleichen Molekeln beider Salze. Es entstand sofort ein voluminöser, seidenglänzender Niederschlag, der, mit Alkohol gewaschen und getrocknet, nicht elektrisch beim Reiben war und sich beim Erwärmen in Wasser mit saurer Reaktion auflöste. Das mikroskopische Bild zeigte flache monokline Säulen.

1,1244 g Subst.	gaben	0,5700 g Hg	=	50,70 % Hg,
1,0725 „ „	„	0,5358 „ Hg	=	50,89 „ Hg,
0,7674 „ „	„	0,7388 „ AgCl	=	0,18276 g Cl = 23,81 % Cl.

Das einfachste Verhältnis von Hg : Cl lässt sich durch die Zahlen 1 : 2,637 oder 3 : 8 ausdrücken. Die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} \cdot \text{HgCl}_2$, die zu erwarten gewesen wäre, konnte nicht vorliegen. Es hatte sich die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2 (\text{HgCl}_2)_3$ gebildet.

Hierfür berechnet:	51,01 % Hg,	Gefunden:	50,79 % Hg,
	24,14 „ Cl.		23,81 „ Cl.

Um festzustellen, ob salzsaures Hexamethylenamin sich noch mit einer grösseren Menge Sublimat zu vereinen vermag, wurden die Mengenverhältnisse so gewählt, dass auf 1 Mol. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$ 2 Mol. HgCl_2 kamen. Bei diesem Versuch wurde das salzsaure Hexamethylenamin in die alkoholische Quecksilberchloridlösung gegossen. Die Analyse des Reaktionsproduktes, das in seinen Eigenschaften mit dem vorher beschriebenen Quecksilbersalz vollständig übereinstimmte, nur unvollkommener und weniger deutlich ausgebildete monokline Prismen zeigte, gab Zahlen, die gleichfalls auf die Verbindung $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2 (\text{HgCl}_2)_3$ stimmen.

1,3496 g Subst. (bei 105° getrocknet)	gaben	0,6922 g Hg	=	51,28 % Hg,
0,6826 „ „ „ 105° „ „	„	0,6711 „ AgCl	=	0,16602 Cl
= 24,32 % Cl.				

Hexamethylenamin-Quecksilberjodid $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HgJ}_2$.

Auf Zusatz einer alkoholischen Hexamethylenaminlösung zu einer alkoholischen HgJ_2 -Lösung entsteht zunächst ein gelber Niederschlag, der auf weiteren Zusatz von Hexamethylenamin fast rein weiss wird. Bei umgekehrtem Verfahren fällt sofort ein in feinen, glänzenden Nadeln krystallisierendes weisses Salz aus. Die mit Alkohol ausgewaschene und getrocknete Substanz verkohlte beim Erhitzen im Glühröhrchen unter Entwicklung eines widerlichen Geruches nach Fischen und Bildung von rotem und gelbem Quecksilberjodid. Mit Wasser befeuchtet wird das Pulver sofort gelb, Salzsäure scheidet Quecksilberjodid ab, beim Erwärmen mit salzsäurehaltigem Wasser tritt Formaldehydgeruch auf. Einige Schwierigkeit machte die

quantitative Bestimmung des Quecksilbers. Auf unserem Wege war die Ausführung der Analyse bei der eigenartigen Zusammensetzung der Substanz nicht zugänglich und die bei den Quecksilberchlorid-Verbindungen benützte Methode mit Aetzkalk giebt bei Quecksilberjodid infolge unvollkommener Zersetzung schlechte Resultate. Es wurde daher das von H. Rose vorgeschlagene Verfahren angewendet und zwar mit zufriedenstellendem Erfolg.

Ein schwer schmelzbares Glasrohr wurde an einem Ende zugeschmolzen und zunächst mit einer Schicht von Mononatriumkarbonat beschickt, darauf folgte eine Schicht blanker Kupferspäne, dann das Gemisch des Quecksilbersalzes mit Kupfer (aus Kupferoxyd und Wasserstoff dargestellt) und zuletzt wieder eine grössere Menge blanker Kupferspäne. Nach der Füllung wurde das offene Ende des Rohres ausgezogen und mit der Spitze in ein Gefäss mit Wasser eintauchen gelassen. Es wurden zuerst die Kupferdrehspäne zum Rotglühen erhitzt, dann allmählich das Gemisch und die hintere Schicht der Kupferspäne, zuletzt das Mononatriumkarbonat. Das überdestillierte Quecksilber wurde in üblicher Weise getrocknet und als solches gewogen. Für die Jodbestimmung lagen die Verhältnisse misslicher. Die üblichen Methoden lassen hier im Stich. Es musste daher zu der Glühmethode mit reiner Soda zurückgegriffen werden, um wenigstens annähernd richtige Zahlen zu erhalten. Für die Aufstellung der Formel kann jedoch nur der gefundene Quecksilbergehalt maßgebend sein. Dieser lässt auf die Verbindung $C_6H_{12}N_4 \cdot HgJ_2$ schliessen.

1,0434 g lufttrockene Substanz verlor bei 105° getrocknet 0,0016 g an Gewicht = 0,15 % Feuchtigkeit.

1,2241 g Subst. (bei 105° getrocknet) gaben 0,4077 g Hg = 33,36 % Hg,
 1,1064 „ „ „ 105° „ „ 0,3706 „ Hg = 33,49 „ Hg,
 0,5174 „ „ „ 105° „ „ 0,3785 „ AgJ = 0,20455 g J
 = 39,53 % J.

0,5250 g Subst. (bei 105° getrocknet) gaben 0,3807 g AgJ = 0,20574 g J
 = 39,18 % J.

Gefunden i. M.:

33,42 % Hg.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4 \cdot HgJ_2$:

33,67 % Hg,

42,76 „ J.

Hexamethylenamin-Quecksilbercyanid.

Molekulare Mengen von Quecksilbercyanid und Hexamethylenamin, in wässriger Lösung gemischt, gaben in nicht zu verdünnter Lösung krystallinische Ausscheidungen, die unter dem Mikroskop hexagonale Pyramiden mit geraden Endflächen zeigten. Mit kleinen Mengen Wasser auf dem Saugeichter ausgewaschen und zwischen Fliesspapier

an der Luft getrocknet, gab das Pulver, im Glühröhrchen erhitzt, Verkohlung, Cyangas und Quecksilberspiegel. Die in Wasser und Alkohol leicht erfolgende Lösung reagiert neutral. Mit Silberlösung fällt weisses Hexamethylenamin Silbernitrat, auf Zusatz von Salpetersäure leicht löslich. Kalilauge, Ammoniak, Natriumphosphat rufen wie bei Quecksilbercyanid keine Fällung hervor, während Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium sofort schwarzes Quecksilbersulfid ausfällen.

Zur quantitativen Bestimmung der Blausäure versuchte ich bei Gegenwart von Oxalsäure mittels Wasserdämpfen dieselbe überzudestillieren. Bei Anwendung eines halben Grammes der Verbindung waren jedoch nach zweistündigem Destillieren noch beträchtliche Mengen Blausäure im Destillationskolben.¹⁾ Ich nahm daher von einer Bestimmung Abstand. Der Quecksilbergehalt wurde durch Glühen mit Aetzkalk im Verbrennungsrohr festgestellt.

1,2219 g Substanz gaben 0,7921 g Hg = 64,82 % Hg,

1,1546 „ „ „ 0,7500 „ Hg = 64,95 „ Hg.

Möglicherweise war die analysierte Verbindung das mit wenig Hg Cy₂ verunreinigte Salz C₆H₁₂N₄(Hg Cy₂)₂, für das sich 62,11 % Hg berechnet.

Mit Kupfer, welches in seinem chemischen Verhalten dem Quecksilber sich sehr ähnlich verhält, konnte ich keine Verbindungen mit Hexamethylenamin erhalten. Konzentrierte Lösungen des letzteren geben wohl mit Kupfersalzlösungen körnige, sich rasch absetzende Niederschläge, sie bestehen aber nur, wie schon Moschatos und Tollens angeben, aus basischem Kupfersalz ohne einen Gehalt an Hexamethylenamin. Dasselbe Verhalten zeigen die Elemente der Eisen-Gruppe, sowie Kobalt und Nickel. Hingegen konnten mit Metallsalzen der Magnesiagruppe Doppelverbindungen mit Hexamethylenamin erhalten werden.

Hexamethylenamin-Magnesiumchlorid

Aus konzentrierter wässriger Lösung des Magnesiumchlorids mit Hexamethylenamin scheidet sich allmählich eine kleine Menge eines krystallisierten Körpers ab. Die Ausscheidung wird durch Alkoholzusatz beträchtlich vermehrt. Dieser Niederschlag mit Alkohol gewaschen, gab nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier an der Luft ein deutlich krystallinisches Pulver, das aus konzentrierter wässriger Lösung in triklinen Prismen auskrystallisierte. Die wässrige Lösung reagierte ganz schwach alkalisch.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem., Plugge, Band 18, S. 408.

Analyse. 1,5080 g Substanz im Luftbade getrocknet verlor bei 105° 29,38 % Wasser, bei 120° unter teilweiser Zersetzung der Substanz 31,47 % H₂O. Die Fällung der Magnesia mit Natriumphosphat und Ammoniak wurde in dem Befürchten, es könnten sich kleine Mengen von phosphorsaurem Hexamethylenamin-Magnesium bilden, erst nach Behandlung der Substanz mit Salzsäure und Kaliumchlorat vorgenommen.

0,5100 g Subst. gaben	0,1040 Mg ₃ P ₂ O ₇	= 0,02248 Mg	= 4,40 % Mg,
0,7904 „ „ „	0,1628 Mg ₃ P ₂ O ₇	= 0,03552 Mg	= 4,49 „ Mg,
0,7828 „ „ „	0,4044 AgCl	= 0,100043 Cl	= 12,78 „ Cl.

Gefunden i. M.:	Berechnet für (C ₆ H ₁₂ N ₄) ₂ MgCl ₂ + 9H ₂ O:
4,44 % Mg,	4,46 % Mg,
12,78 „ Cl,	13,22 „ Cl,
29,38 „ H ₂ O.	30,16 „ H ₂ O.

Der mit rund 0,4 % zu niedrig gefundene Chlorgehalt dürfte seine Ursache in einem ganz geringen Gehalt der Verbindung an basischem Salz haben, wofür auch die nicht ganz neutrale Reaktion des Salzes spricht.

Salzsaures Hexamethylenamin-Chlorzink C₆H₁₂N₄HCl · ZnCl₂.

Hexamethylenaminlösung erzeugt in wässriger Chlorzinklösung gallertartige Ausscheidung; durch Erhitzen scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab, während starker Formaldehydgeruch Zersetzung anzeigt. Wird jedoch bei Gegenwart freier Salzsäure Chlorzinklösung und Hexamethylenaminlösung gemischt, so scheiden sich in nicht zu verdünnter Lösung aus der anfangs klaren Flüssigkeit alsbald zugespitzt nadelförmige, rosettenförmig gruppierte Kryställchen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und an der Luft zwischen Fließpapier getrocknet. Die sauer reagierende wässrige Lösung giebt die Reaktionen des Zinks und des Hexamethylensamins, indem mit Säuren erwärmt Formaldehydgeruch auftritt.

Analyse. 2,1430 g Subst. bei 105° getrocknet verloren 0,0057 g an Gewicht = 0,26 % Feuchtigkeit.

Zur Zinkbestimmung wurde das Salz in Wasser gelöst, mit Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzt und mit Soda gefällt.

0,5260 g Subst. (lufttrocken)	= 0,1341 g ZnO	= 0,107611 g Zn	= 20,45 % Zn,
1,0374 „ „ „	= 0,2642 „ ZnO	= 0,212012 „ Zn	= 20,43 „ Zn,
0,6652 „ „ „	= 0,9006 „ AgCl	= 0,22279 „ Cl	= 33,49 „ Cl,
0,8121 „ „ „	= 1,1008 „ AgCl	= 0,27232 „ Cl	= 33,53 „ Cl.

(Gefunden i. M. auf feuchtigkeitsfreie Substanz berechnet: 20,50 % Zn,
33,59 „ Cl.

Berechnet für $C_6H_{12}N_4HCl \cdot ZnCl_2$: 20,80 % Zn,
34,08 „ Cl.

Zinksulfat verhält sich gegen Hexamethylenamin wie Chlorzink. Aus einer konzentrierten Lösung des Zinksulfats mit Hexamethylenamin und verdünnter Schwefelsäure erhielt ich einmal nach ruhigem Stehenlassen oktaederförmige Krystalle ausgeschieden, die Zink, Hexamethylenamin und Schwefelsäure enthielten und vermutlich ein Doppelsalz Zinksulfat-Hexamethylenaminsulfat darstellten. Wiederholte Versuche zur Erlangung grösserer Mengen waren jedoch erfolglos.

Salzsaures Hexamethylenamin-Cadmiumchlorid
 $C_6H_{12}N_4 \cdot HCl \cdot CdCl_2 + H_2O$.

Die Darstellung ist dieselbe wie die der Doppelverbindung mit Chlorzink. Das in monoklinen Prismen krystallisierende Salz ist in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser löslich, fast unlöslich in Alkohol.

Analyse. 1,6887 g Subst. bei 105^0 getrocknet verlor 0,0565 g an Gewicht = 3,34 % H_2O . Bei höherer Temperatur (115^0) beginnt sich das Pulver unter schwacher Gelbfärbung zu zersetzen.

Das Cadmium wurde in der mit Salzsäure und Kaliumchlorat behandelten und sorgfältig von freiem Chlor befreiten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt.

1,0254 g Subst. gaben 0,3961 g CdS = 0,30789 g Cd = 30,02 % Cd ,
0,5573 „ „ 0,6312 „ $AgCl$ = 0,15615 „ Cl = 28,01 „ Cl .

Berechnet für $C_6H_{12}HCl \cdot CdCl_2 + H_2O$: 29,87 % Cd ,
28,23 „ Cl ,
4,77 „ H_2O .

Eine konzentrierte Lösung von Cadmiumsulfat in verdünnter Schwefelsäure giebt auf Zusatz von konzentrierter Hexamethylenaminlösung bei kräftigem Durchschütteln einen Krystallbrei, der möglicherweise aus Cadmiumsulfat-Hexamethylenaminsulfat besteht, jedoch wegen der ausserordentlich grossen Löslichkeit in Wasser nicht rein zu erhalten war.

Eine verdünnte Cadmiumsulfatlösung, mit Hexamethylenamin erwärmt, scheidet einen weissen, schweren Bodensatz ab unter gleichzeitiger Bildung von Formaldehyd. Der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag enthielt Cadmium und Schwefelsäure, aber kein Hexamethylenamin. Es war auch hier wie bei Zinksulfat nur basisches Cadmiumsulfat entstanden. Das mikroskopische Bild zeigte Krystalldrusen aus

monoklinen Prismen. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$.

Analyse: 1,0228 g lufttrockene Substanz wurden in 25 ccm Norm.-Salzsäure und Wasser gelöst und der Ueberschuss der Säure mit Norm.-Sodalösung zurücktitriert. Das Ende der Titration ist leicht durch den Beginn der Entstehung von Cadmiumkarbonat zu erkennen. Verbraucht wurden 19,2 ccm Norm.- Na_2CO_3 , demnach sind 5,8 ccm $\text{N} \cdot \text{HCl}$ gebunden worden, entsprechend 0,4284 g $\text{Cd}(\text{OH})_2 = 41,39\%$ $\text{Cd}(\text{OH})_2$. Nach der Titration wurde mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum bestimmt.

1,022 g Substanz gaben 0,6724 g $\text{BaSO}_4 = 0,27704 \text{ g SO}_4 = 27,08\%$ $\text{SO}_4 = 58,71\%$ CdSO_4 .

Gefunden:	Berechnet für $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Cd}(\text{OH})_2$:
58,71 % CdSO_4 ,	58,75 % CdSO_4 ,
41,39 „ $\text{Cd}(\text{OH})_2$.	41,24 „ $\text{Cd}(\text{OH})_2$.

Wismutchlorür, Antimonchlorür und Zinnchlorür geben in salzsäurehaltiger Lösung auf Zusatz von Hexamethylenamin krystallisierte Abscheidungen. Sie werden aber durch Wasser sofort in basische Salze zersetzt. Wendet man zum Auswaschen salzsäurehaltiges Wasser an, so zeigen die gut abgesaugten und abgepressten Niederschläge beim Trocknen über Chlorcalcium sehr bald durch Formaldehydgeruch Zersetzung an. Von einer Reindarstellung dieser Verbindungen musste daher abgesehen werden.

Aus obigen Ausführungen geht hervor, dass das Hexamethylenamin in der Regel als einsäurige Base auftritt, in seinem chemischen Verhalten, dem Ammoniak oder einer Aminbase entsprechend, aus Metallsalzen basische Metallsalze ausfällt, sich aber auch als solches oder als Salz mit einer Reihe von Metallsalzen, die keineswegs den Edelmetallen angehören müssen, zu krystallisierten Doppelverbindungen zu vereinen vermag.

Folgende Verbindungen wurden dargestellt: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HBr}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HJ}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{H}_3\text{AsO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{AgNO}_3$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HgCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 2 \text{HgCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HCl})_2(\text{HgCl}_2)_3$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HgJ}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot (\text{HgCy}_2)_2$ (?), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{MgCl}_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HCl} \cdot \text{ZnCl}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HCl} \cdot \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.