

Die Entstehung von Chloracetylen aus Trichloräthylen ist wohl daraus zu erklären, daß alkoholische Kalilauge nicht nur Halogenwasserstoff entzieht, sondern auch reduzierend wirkt. Jedenfalls weiß man¹⁾, 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

¹⁾ Beilstein I, 182, 1903.

von Kalilauge sofort angegriffen, wobei schließlich Quecksilberoxycyanid und selbst freies Quecksilberoxyd austreten.

Die Reaktionsfähigkeit der Cyangruppen ist eigentlich schon lange bekannt, indem aus palladiumhaltigen Lösungen zur Trennung¹⁾ von anderen Platinmetallen durch Quecksilbercyanid das Palladiumcyanür gefällt wird. Da aber diese Lösungen Salzsäure enthalten und diese aus Quecksilbercyanid Blausäure frei macht, könnte man die Fällung von Palladiumcyanür als sekundären Vorgang ansehen. Doch fanden wir, daß auch Palladiumsulfat, dessen Säure in verdünntem Zustande Quecksilbercyanid nicht angreift, sofort helle Flocken von Palladiumcyanür abscheidet.

Noch auffallender ist das Verhalten von Quecksilbercyanid gegen Silbersalze, die allgemein zum Nachweis und zur Bestimmung von Cyanionen dienen. Es zeigen hier die Cyangruppen trotz des Mangels an elektrolytischer Dissoziation ähnlich schnelle Wirksamkeit, wie man sie sonst nur den Ionen zuschreibt.

Freilich scheint Silbernitrat hier zu versagen (cf. später), aber nach unseren Beobachtungen fällt augenblicklich Cyansilber aus, wenn man Silberacetat oder Silbernitrit mit Quecksilbercyanid in wäßriger Lösung zusammenbringt und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur. Die Menge des Niederschlages hängt von den Konzentrationen der beiden Salze ab und wird begrenzt durch den entgegengewirkenden Einfluß des mitentstehenden Quecksilberacetats oder -nitrits.

Im Maximum erhielten wir 1. aus 0.7794 g Quecksilbercyanid und 5 g Silberacetat in 500 ccm heißem Wasser 0.3585 g AgCN, entsprechend 0.3424 g Hg(CN)₂; 2. aus derselben Menge Quecksilbercyanid und 2 g Silberacetat in 300 ccm heißem Wasser 0.2962 g AgCN, entsprechend 0.2784 g Hg(CN)₂; 3. aus 0.7794 g Quecksilbercyanid und 0.5 g Silbernitrit in 150 ccm heißem Wasser 0.2056 g AgCN, entsprechend 0.2363 g AgNO₂. In Fall 2 und 3 wurde das Cyansilber quantitativ identifiziert, wobei der Silbergehalt der Niederschläge zu 80.17 resp. 80.13% Ag gefunden wurde, entsprechend der Zusammensetzung des Cyansilbers von 80.5% Ag.

Weil nun bei dem Umsatz von Quecksilbercyanid und Silberacetat neben Cyansilber auch Quecksilberacetat entsteht und dieses Cyansilber auflöst, muß die Fällung auch bei überschüssigem Silberacetat wie im Falle 1 unvollständig sein.

Als wir nämlich frisch gefälltes Cyansilber mit heißer Quecksilberacetatlösung behandelten, ging schließlich alles Cyansilber in Lösung, und beim Einengen krystallisierte zunächst Silberacetat aus,

¹⁾ Roessler, Ztschr. f. Chem. 1866, 175.

dann folgte ein Doppelsalz von Quecksilberacetat mit Quecksilbercyanid.

Natürlich ist dementsprechend dieses Doppelsalz gegen die fallende Wirkung von Silberacetat bis zu einem gewissen Grade widerstandsfähig.

Wir stellten das Quecksilbercyanid-Quecksilberacetat¹⁾ dar durch Einengen der in äquivalentem Verhältnis gemischten Einzellösungen der Komponenten, wobei sich lange, zugespitzte, doppelbrechende, farblose Prismen abschieden.

0.1400 g Sbst.: 0.0644 g CO₂, 0.0180 g H₂O. — 0.1518 g Sbst.: 0.1234 g HgS. — 0.2849 g Sbst.: 15.3 ccm N (16°, 719 mm).

Hg(CN)₂.Hg(O₂C.CH₃)₂. Ber. Hg 70.17, C 12.63, H 1.05, N 4.91.

Gef. » 70.08, » 12.54, » 1.43, » 5.27.

In der klaren, wäßrigen Lösung dieses Doppelsalzes erzeugt Silberacetat erst bei starkem Überschuß eine weiße Trübung.

Wie an anderer Stelle ausführlich gezeigt werden soll, gilt für das System Silberacetat-Quecksilbercyanid-Cyansilber-Quecksilberacetat das Massenwirkungsgesetz: mit dem Steigen der Konzentration an Quecksilberacetat muß auch die des Silberacetats erhöht werden, um Cyansilber abzuscheiden.

Während also Quecksilbercyanid trotz des Mangels an elektrolytischer Dissoziation mit Silberacetat und Silbernitrit sofort reagiert, liefert es mit Silbersulfat bedeutend weniger Cyansilber, und Silbernitrat erzeugt nur in starker Verdünnung eine helle Trübung. Aus konzentrierteren Lösungen, z. B. 5 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser und 12 g Quecksilbercyanid in 150 ccm Wasser, krystallisiert binnen weniger Sekunden das schwer lösliche, schon von Wöhler²⁾ entdeckte Doppelsalz $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ in Gestalt von farblosen Prismen nahezu vollständig aus. Wir haben diese Formel durch quantitative Analyse bestätigt und wollen das physikalisch-chemische Verhalten dieses auffallend beständigen Salzes näher untersuchen. Es liegt nämlich hier und auch beim Sulfat ein ganz eklatanter Fall von Komplexbildung im Sinne von Bodländer³⁾ und Abegg vor, wo Ionen (aus dem Silbersalz) mit einem Neutralteil (Quecksilbercyanid) zusammentreten.

Über das Verhalten von Quecksilbercyanid gegen wäßrige Alkalien gilt seit Scheele⁴⁾ der Satz⁵⁾: »wird von wäßrigen Alkalien nicht angegriffen«.

¹⁾ Siehe auch L. Prussia, Gazz. chim. Ital. **28**, II, 113.

²⁾ Siehe auch F. W. Schmidt, Ztschr. für anorgan. Chem. **9**, 418.

³⁾ Ztschr. für anorgan. Chem. **20**, 472.

⁴⁾ Opuscula **2**, 159. ⁵⁾ Beilstein I, 1415 [1893].

Man kann sich aber sofort vom Gegenteil überzeugen, wenn man festes Quecksilbercyanid mit 10-prozentiger Kalilauge schüttelt: im Vergleich zu reinem Wasser löst die Lauge auffallend schnell und reichlich das Salz auf (etwa 1 : 5); diese Lösung wirkt stark oxydierend gegen Alkohol, Glycerin, Traubenzucker¹⁾, Hydrochinon, Gallussäure und bildet unter Quecksilberabscheidung mit Benzaldehyd Benzoin und mit Pikrinsäure das prachtvoll krystallisierende, isopurpursaure Kalium. Die Lockerung des Quecksilbercyanids durch die Lauge tritt klar hervor im Verhalten des krystallisierten Anlagerungsprodukts $(\text{HgCy}_2)_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ gegen Silbernitratlösung, wobei Cyansilber sofort abgespalten wird.

Zur Isolierung der fraglichen Verbindungen von Quecksilbercyanid mit Kalilauge wurden zunächst 13 g Quecksilbercyanid mit einer Lösung von 13 g reinem Ätzkali in 20 g Wasser bei 40° aufgelöst, von abgeschiedenen Spuren Quecksilber getrennt und dann bei +5° zur Krystallisation gebracht. Die in großer Menge ausgeschiedenen, stark glänzenden, farblosen Prismen ließen wir nach dem Absaugen im Neubauer-Tiegel zur vollständigen Entfernung von anhängender Lauge auf Ton über Kalilauge (10 %) mehrere Stunden verweilen und trockneten dann im Vakuum über Pentoxyd.

0.1796 g Sbst.: 0.1442 g HgS und 0.4700 g Sbst. nach Zerstörung des Cyans: 0.0770 g Pt aus dem Kaliumchloroplatinat. — 0.1885 g Sbst.: 0.0604 g CO_2 , 0.0072 g H_2O . — 0.2590 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 713 mm).

$(\text{HgC}_2\text{N}_2)_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ber. Hg 69.20, C 8.30, H 0.52, N 9.68, K 6.78.

Gef. » 69.20, » 8.74, » 0.42, » 9.70, » 6.59.

In Wasser ist diese Verbindung sehr leicht löslich mit stark alkalischer Reaktion. Silbernitrat fällt sofort reines Cyansilber.

Versuch: 0.8697 g Sbst., mit 2 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser gelöst, gaben 0.2031 g Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit einprozentiger Salpetersäure 0.1856 g reines Cyansilber hinterließ mit einem Silbergehalt von 80.2 %, während Cyansilber 80.5 % Silber enthält.

Verwendet man auf 13 g Quecksilbercyanid 26 g Ätzkali in 40 ccm Wasser und verfährt im übrigen, wie oben angegeben, so krystallisiert eine alkalreichere Verbindung aus in Form von lang gestreckten, farblosen Platten mit rhombischem Umriß, die sehr lebhaft Polarisationsfarben zeigen. Die von anhängendem Alkali befreite und im Vakuum über Pentoxyd vollkommen trockne Substanz lieferte:

¹⁾ Verhalten von Soda-quecksilbercyanid gegen Aceton siehe Marsh und Fleming, Proc. Chem. Soc. **21**, 248.

0.5992 g Sbst.: 0.4478 g HgS, 0.1620 g K₂SO₄.

HgC₂N₂ · 1 KOH. Ber. Hg 64.93, K 12.72.

Gef. » 64.43, » 12.14.

Ob noch alkalireichere Verbindungen existieren, und ob die Anlagerungsfähigkeit von Basen ihrer Alkalität parallel geht, wird die nähere Untersuchung lehren.

Eine sehr überraschende Beobachtung machten wir bei der Behandlung von fein gepulvertem Quecksilbercyanid mit gesättigter Kalilauge: 15 g Ätzkali alk. dep. in 10 g Wasser. Schon bei Zimmertemperatur wird bald gelbes Quecksilberoxyd sichtbar, und bei 40° tritt dieses sofort in Menge aus. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt wieder klare Lösung. Bringt man das gelbe Quecksilberoxyd-Cyanidlauge-Gemisch auf porösen Ton und läßt feuchte Luft Zutreten, so findet in dem Maße, als die Lauge eingesaugt wird, teilweise Wiedervereinigung von Oxyd und Cyanid zu basischem Oxycyanid statt.

Das Quecksilbercyanid wird also im Gegensatz zu der üblichen Ansicht von Kalilauge sofort angegriffen.

Die Vorstufe zu der schließlichen Spaltung ist die Anlagerung von Kaliumhydroxyd, womit eine Lockerung der Quecksilber-Cyanbindungen eintritt.

Auch Silbernitrat wird, wie vorhin erwähnt, an das Quecksilbercyanid prompt angelagert, während Silberacetat und Silbernitrit Cyan-silber niederschlagen. Doch ist es möglich, daß auch in diesen beiden Fällen zunächst Anlagerung der Silbersalze und dann sogleich Abspaltung von Cyansilber stattfindet, da ja Quecksilbercyanid in ganz ungewöhnlichem Grade die Fähigkeit hat, sich mit Salzen additionsweise¹⁾ zu verbinden.

58. R. Stoermer: Über eine bequeme Entalkylierungsmethode für Phenoläther.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

Für gewisse Zwecke (vergl. die folgende Mitteilung) war die Herstellung von *o*-Oxybenzophenon notwendig, für das das gegebene Ausgangsmaterial *o*-Methoxybenzophenon (s. ebenda) war. Kostanecki und Edelstein²⁾ haben nun *o*-Oxyacetophenon aus seinem Methyläther durch längeres Kochen mit konzentrierter Salzsäure am

¹⁾ cf. Prussia, Gazz. chim. Ital. **28**, II, 113

²⁾ Diese Berichte **38**, 1507 [1905].