

änderung der Absorption ankommt. Denn hierbei handelt es sich meist um starke optische Differenzen, die nicht im Gebiete des äußersten Ultravioletts liegen, und außerdem vorwiegend um Vergleichswerte, die selbst durch Behaftung mit einem konstanten absoluten Fehler (der scheinbar zu starken Absorption im äußersten Ultraviolett) brauchbar bleiben. Dies wird gerade dadurch dargetan, daß meine nach Baly und Deschs Verfahren bestimmten Absorptionswerte des Acetessigesters in verschiedenen Medien trotz ihrer späteren Korrektur durch V. Henris feinere Apparate doch zur quantitativen Bestimmung der Keto-Enol-Gleichgewichte genügt haben. Denn diese Werte sind gerade beim Acetessigester durch K. H. Meyers Brom-Methode bestätigt worden und nach ihm¹⁾ jedenfalls genauer, als die von anderer Seite²⁾ refraktometrisch ermittelten Werte der Keto-Enol-Gleichgewichte.

178. Karl Lederer: Über Quecksilber-Doppelsalze aromatischer Telluride.

(Eingegangen am 7. August 1915.)

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, daß sich Quecksilberchlorid mit aromatischen Telluriden zu gut krystallisierenden Doppelsalzen vereinigt³⁾. Es gelang mir auch, gut krystallisierende Quecksilberbromid- und Quecksilberjodid-Doppelsalze darzustellen. Die *p*-Tolyl-Verbindungen geben nur niedrig schmelzende Verbindungen, die nicht als absolut rein zu betrachten sind. Außer den erwähnten Salzen versuchte ich noch andere Quecksilber-Doppelsalze herzustellen, es gelang mir jedoch nur das basische Quecksilbernitrats-Doppelsalz des Di-*o*-tolyltellurids rein zu erhalten. Das Di-*p*-anisyltellurid vereinigt sich mit den drei Quecksilberhalogen-Verbindungen zu amorphen Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung der Quecksilberbromid-Doppelsalze wurden die aromatischen Telluride in Äther gelöst und diese Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberbromid gut durchgeschüttelt. Die Doppelsalze bilden sich sofort, sie werden abgesaugt, getrocknet und umkrystallisiert. Zur Darstellung der Jodide wurde das Quecksilberjodid in Alkohol gelöst und in diese Lösung eine äquivalente Menge des in Alkohol gelösten Tellurids gegeben.

¹⁾ B. 44, 2718 [1911] und 45, 2844 [1912].

²⁾ B. 44, 1145 [1911].

³⁾ B. 47, 277—279 [1914].

Quecksilberbromid-Doppelsalz des Diphenyl-tellurids.

Das Bromid krystallisiert aus Eisessig in schönen, feinen, weißen, verfilzten Nadeln, aus Alkohol in schönen, gelbstichigen Nadeln, die sowohl aus Eisessig als auch aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt bei 148° unter vorhergehendem Sintern von 143° ab.

0.1811 g, 0.1828 g Sbst.: 0.1077 g, 0.1080 g AgBr.

$C_{12}H_{10}TeHgBr_2$. Ber. Br 24.90. Gef. Br I. 25.31, II. 25.14.

(I. aus Alkohol, II. aus Eisessig umkrystallisiert.)

Quecksilberjodid-Doppelsalz des Diphenyl-tellurids.

Das Jodid krystallisiert aus Alkohol in schönen, goldgelben Nadeln, die bei 146° unter vorhergehendem Sintern von 130° ab schmelzen. Aus Eisessig krystallisiert das Jodid gleichfalls in Form schöner, goldgelber Nadeln, jedoch ist der Schmelzpunkt 4—5° niedriger.

0.1825 g Sbst.: 0.1154 g AgJ.

$C_{12}H_{10}TeHgJ_2$. Ber. J 34.52. Gef. J 34.18.

Quecksilberbromid-Doppelsalz des Di-*o*-tolyl-tellurids.

Diese Substanz krystallisiert aus Eisessig in länglichen Plättchen, aus Alkohol in Form feiner Nadeln. Die sowohl aus Eisessig als auch aus Alkohol krystallisierte Substanz schmilzt zwischen 199° und 200°, von 195° ab sintert sie.

0.1826 g, 0.1860 g Sbst.: 0.1033 g, 0.1055 g AgBr.

$C_{14}H_{14}TeHgBr_2$. Ber. Br 23.87. Gef. Br I. 24.07, II. 24.14.

(I. aus Eisessig, II. aus Alkohol umkrystallisiert.)

Quecksilberjodid-Doppelsalz des Di-*o*-tolyl-tellurids.

Dieses Doppelsalz krystallisiert aus Alkohol in schuppenförmigen, schwefelgelben Kryställchen, die bei 142—143° schmelzen. Aus Eisessig scheidet sich die Substanz in Form einer schwefelgelben Masse aus, unter dem Mikroskop betrachtet erscheint sie in Form nadelförmiger Gebilde.

0.1783 g, 0.1900 g Sbst.: 0.1093 g, 0.1222 g AgJ.

$C_{14}H_{14}TeHgJ_2$. Ber. J 33.32. Gef. J I. 33.14, II. 34.77.

(I. aus Alkohol, II. aus Eisessig umkrystallisiert.)

Quecksilberbromid-Doppelsalz des Di-*p*-tolyl-tellurids.

Das Bromid scheidet sich aus Alkohol in Form eines gelblichen Harzes aus, das beim Abkühlen erstarrt. In Eisessig löst es sich beim Erwärmen und scheidet sich beim Abkühlen in Form eines gelblichen, rasch erstarrenden Harzes aus. Von 64° ab sintert die

Substanz, gegen 85° hat sich ein dickes Öl gebildet. Die aus Alkohol abgeschiedene Substanz wurde analysiert.

0.1822 g Sbst.: 0.0940 g AgBr.

$C_{14}H_{14}TeHgBr_2$. Ber. Br 23.87. Gef. Br 21.96.

Quecksilberjodid-Doppelsalz des Di-*p*-tolyl-tellurids.

Das Jodid scheidet sich aus Alkohol in Form eines schwefelgelben, rasch erstarrenden Harzes aus, welches bei 50° erweicht und bei 65° geschmolzen ist.

0.1874 g Sbst.: 0.1130 g AgJ.

$C_{14}H_{14}TeHgJ_2$. Ber. J 33.32. Gef. J 32.59.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*p*-anisyl-tellurids.

Das Chlorid läßt sich nicht umkrystallisieren, es wurde mit Benzol ausgekocht, worin es sich etwas löst. Es stellt eine braune, amorphe Substanz dar, die keinen Schmelzpunkt besitzt.

0.1865 g Sbst.: 0.0893 g AgCl.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgCl_2$. Ber. Cl 11.41. Gef. Cl 11.85.

Quecksilberbromid-Doppelsalz des Di-*p*-anisyl-tellurids.

Für das Bromid gilt dasselbe wie für das Chlorid, es stellt eine gelbbraune, amorphe Substanz dar, die keinen Schmelzpunkt hat. Die Analyse ergab Werte, die für die Bildung des Doppelsalzes sprechen, aber trotzdem kann die Substanz nicht für rein angesehen werden, was auch beim Chlorid der Fall ist.

0.1818 g Sbst.: 0.0925 g AgBr.

$C_{14}H_{14}O_2TeHgBr_2$. Ber. Br 22.80. Gef. Br 21.65.

Versuch, andere Quecksilber-Doppelsalze darzustellen.

Basisches Quecksilbercyanid wird in Wasser gelöst und mit einer ätherischen Lösung von Diphenyl-tellurid geschüttelt. Eine Doppelsalzbildung findet nicht statt. Das Gleiche gilt vom basischen Quecksilberrhodanid und basischen Quecksilbersulfat, während basisches Quecksilbernitrat ein Doppelsalz liefert, welches nur in Form eines Harzes erhalten wurde. Kocht man eine alkoholische Lösung von Diphenyl-tellurid, so scheiden sich beim Erkalten ölige Doppelsalze aus, während neutrales Quecksilbersulfat zur Doppelsalzbildung keine Neigung zu besitzen scheint.

Basisches Quecksilbernitrat-Doppelsalz des Di-*p*-tolyl-tellurids.

Eine wäßrige, erkaltete Lösung des basischen Quecksilbernitrats wurde mit einer ätherischen Lösung von Di-*o*-tolyl-tellurid geschüttelt,

es bildet sich sofort ein weißer Niederschlag, der abgesaugt und getrocknet wurde. Die Substanz schmilzt zwischen 98 und 99° unter vorhergehendem Sintern. Wie aus der Analyse zu ersäen ist, wurde das Doppelsalz in Form des Hydrates und nicht in Form des Anhydrides erhalten.

0.3773 g Sbst.: 0.3900 g CO₂, 0.0112 g H₂O.

C₁₄H₁₅TeHgNO₄. Ber. C 28.54, H 2.54.

Gef. » 28.19, » 3.29.

Brüssel, am 4. August 1915.

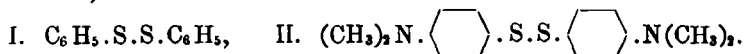
179. H. Lecher: Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels. II¹⁾. Über das Thiophenol-quecksilber.

[Aus dem Chem. Laborat. der Königl. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 11. August 1915.)

F a r b e.

Vor kurzer Zeit¹⁾ teilte ich die Beobachtung mit, daß die Farben gewisser aromatischer Disulfide durch die Temperatur relativ stark beeinflußt werden. Ich beobachtete diese Erscheinung vorläufig beim Phenyldisulfid (Formel I) und bei dem 1.1'-Bis-dimethyl-amino-diphenyl-4.4'-disulfid (*p*-Dimethylanilino-disulfid, Formel II):



Beide Disulfide färben sich bei Temperatursteigerung tiefer, bei Temperaturabnahme höher, ohne daß hierbei eine chemische Veränderung nachweisbar ist. Diese Farbänderungen ließen sich bei den Lösungen und Schmelzen, sowie auch bei dem krystallisierten *p*-Dimethylanilino-disulfid²⁾ beobachten.

So ist z. B. das feste *p*-Dimethylanilino-disulfid beim Siedepunkte flüssiger Luft weißgelb, bei Zimmertemperatur gelb, bei 100° dunkelgelb.

Aus Gründen, die hier nicht neuerlich erörtert werden sollen, nahm ich an, daß als Ursache dieser Farbwechsel eine Änderung der Atomfolge und Molekulargröße nicht in Betracht käme, wohl aber

¹⁾ Erste Mitteilung B. 48, 524 [1915].

²⁾ Das feste Phenyldisulfid ist farblos und schmilzt schon bei 60—62°; daher kann hier die Erscheinung nur an der gelben Schmelze oder Lösung gezeigt werden.