

Betracht kommenden Solvenzien große Schwierigkeiten. Das β -Jodidbromid ist stets etwas gelblich gefärbt und färbt sich allmählich bläulich. Deswegen führten die Analysen auch nicht zu ganz befriedigenden Ergebnissen:

0.1959 g Sbst.: 0.3860 g CO_2 , 0.1091 g H_2O . — 0.1986 g Sbst.: 0.1382 g $\text{AgBr} + \text{AgJ}$. — 0.2075 g Sbst.: 0.1454 g $\text{AgBr} + \text{AgJ}$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{BrJ}$. Ber. C 54.61, H 5.79, Br + J 34.88.

Gef. » 53.73, » 6.23, » 34.06, 34.29.

Der Zersetzungspunkt des β -Salzes liegt bei 128° (Zersetzungspunkt des α -Salzes: 143°). Die Allylgruppe ließ sich auch hier an einer Lösung des entsprechenden Nitrates durch die Entfärbung einer verdünnten Permanganatlösung nachweisen.

Löslichkeit: 100 ccm Äthylalkohol lösen bei Zimmertemperatur 12 g β -Salz (dagegen nur 2.2 g α -Salz).

Perchlorat der β -Base. Die Darstellung erfolgte wie in der α -Reihe. Das Perchlorat bildet farblose Krystallblättchen, die sich aber schnell blau färben. Der Zersetzungspunkt liegt unscharf und schwankend zwischen 142 – 149° .

0.1219 g Sbst.: 0.0610 g AgCl . — 0.2664 g Sbst.: 0.1325 g AgCl .

$\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_8\text{Cl}_2$. Ber. Cl 12.11. Gef. Cl 12.37, 12.29.

Zahlreiche Versuche, andre krystallisierbare Salze der β -Base darzustellen, führten nicht zum Ziele. Das Dijodid fiel aus der Lösung des Camphersulfonates als Öl aus, das nicht fest werden wollte und sich auch bald zersetzte. Auch das Chloroplatinat zeigte keine Neigung zum Krystallisieren. Bromcamphersulfonat und Nitrat zersetzten sich schnell unter Bildung von roten Harzen.

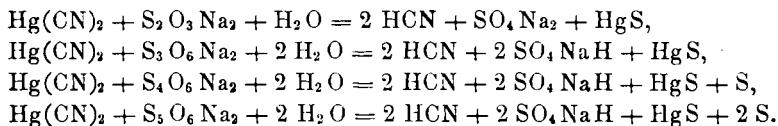
Im Felde, März 1916.

83. A. Gutmann: Über die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Salze und Estersalze der unterschwefligen Säure (Thioschwefelsäure).

(Eingegangen am 24. März 1916.)

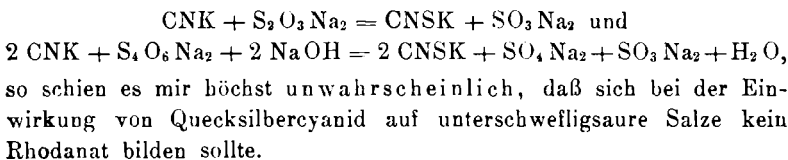
Nach Friedrich Keßler¹⁾ verläuft die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Natrium-thiosulfat, -trithionat, -tetrathionat und -pentathionat unter Bildung von Natriumsulfat, Cyanwasserstoff, Quecksilbersulfid und Schwefel gemäß den Gleichungen:

¹⁾ Pogg. Ann. **74**, 269 [1849].



Nach Keßler soll dabei Rhodanwasserstoffsäure nicht entstehen.

Da ich bei der Einwirkung von Kaliumcyanid sowohl auf unterschweflige Salze¹⁾ als auch auf tetrathionsaures Natrium²⁾ die Bildung von Rhodanat beobachtet hatte nach den Gleichungen:



Zu diesem Zwecke habe ich die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf unterschwefligsaures Natrium bzw. Barium in neutraler, alkalischer und saurer Lösung verfolgt und dabei beobachtet, daß in neutraler und alkalischer Lösung neben Quecksilbersulfid, Sulfid und Sulfat sich immer auch Rhodanat bildet, während in saurer Lösung unter Entstehung von Quecksilbersulfid und Schwefelsäure als Endprodukt keine Rhodanwasserstoffsäure mehr nachzuweisen ist.

In analoger Weise verläuft auch die Einwirkung von Quecksilbercyanid auf die Estersalze der unterschwefligen Säure in neutraler und saurer Lösung. Nur bildet sich dabei an Stelle von Quecksilbersulfid das entsprechende Quecksilbermercaptid.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Quecksilbercyanid auf unterschwefligsaures Barium

a) In neutraler Lösung.

Fügt man zu einer Lösung von 2.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($1/100$ Mol.) in 50 ccm Wasser 5.4 g krystallisiertes $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$ ($2/100$ Mol.), welches für sich fein abgerieben und mit Wasser zu einem Brei angerieben wurde, so löst sich beim Erwärmen zuerst fast alles auf. Dabei wird die neutrale Lösung bald alkalisch, und es scheidet sich ein beträchtlicher, schwerer, reinweißer Niederschlag ab, der sich in verdünnter Salzsäure vollständig klar löst, wobei schweflige Säure entweicht: Bariumsulfid. Die alkalische Lösung enthält sehr viel

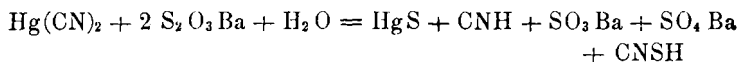
¹⁾ Fr. 46, 485 [1907].

²⁾ B. 39, 510 [1906].

Rhodanat und scheidet beim weiteren Erhitzen ein zuerst gelbes, später rötlich bis hellbraunes, schweres Pulver ab, welches zum Teil flüchtig ist: Quecksilbersulfid, und in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure löslich ist: Bariumsulfid, zum Teil in HCl unlöslich ist: Bariumsulfat.

Beim weiteren Erhitzen wird die Reaktionsflüssigkeit mit einem Male sauer. Unter Entweichen von viel Cyanwasserstoff und schwefliger Säure wird der hellbraune Niederschlag zuerst dunkelbraun und schließlich fast schwarz: Quecksilbersulfid. Der schwarze Rückstand enthält aber außerdem noch sehr viel Bariumsulfat. Schwefel in Substanz konnte nicht aufgefunden werden. Beim weiteren Eindunsten scheidet sich ein in silberglänzenden Schuppen krystallisierendes Salz ab, welches Quecksilber, Barium, Rhodanat und Sulfid enthält. Es wurde nicht näher auf seine Zusammensetzung untersucht, da nur der allgemeine Verlauf der Reaktion interessierte und eine Reihe von Doppelsalzen zwischen Rhodanaten und Sulfiten bzw. Thiosulfaten und Cyaniden des Quecksilbers, der Alkalien und alkalischen Erden von Fock und Klüß¹⁾, Rosenheim²⁾ und anderen³⁾ bereits dargestellt worden sind.

Der Verlauf der Reaktion dürfte nach der Gleichung:



stattgefunden haben.

b) In alkalischer Lösung.

Zu einer Lösung von 2.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($\frac{1}{100}$ Mol.) in 100 ccm Wasser wurde eine Anreibung von 5.4 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ba} + 1 \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{2}{100}$ Mol.) und 10 g Bariumhydroxyd gefügt und im Wasserbade erhitzt. Nach einiger Zeit färbte sich die milchigweiße Flüssigkeit allmählich gelblich, später rötlich und erst nach stundenlangem Erhitzen schied sich ein dunkelbraunschwarzer Niederschlag ab, der am Boden intensiv rot gefärbt war. Der Niederschlag enthielt schwarzes und rotes Quecksilbersulfid, Bariumsulfid und Bariumsulfat.

Im Filtrat waren Quecksilber, Barium, Rhodanat und Cyanid vorhanden.

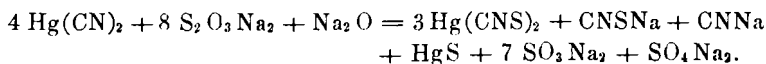
Bei einem Versuche, welcher mit 2.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($\frac{1}{100}$ Mol.), 4.96 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ ($\frac{2}{100}$ Mol.) und 30 ccm 15-proz. Natronlauge angestellt worden war, wurden 0.593 g HgS erhalten. Das ist etwas mehr als für $\frac{1}{4}$ des angewandten $\text{Hg}(\text{CN})_2$ berechnet wäre: 0.58 g HgS.

¹⁾ B. **24**, 1355 [1891].

²⁾ B. **37**, 1258 [1904].

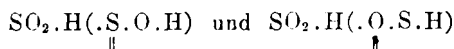
³⁾ J. pr. [1] **15**, 401; Pogg. Ann. **131**, 86; A. **22**, 153.

Die Reaktion dürfte damit nach der Gleichung verlaufen sein:

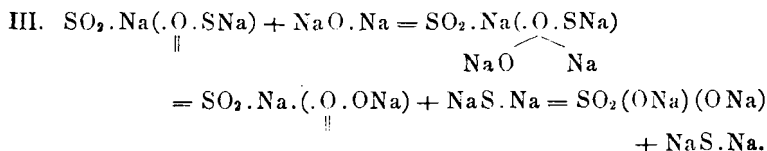
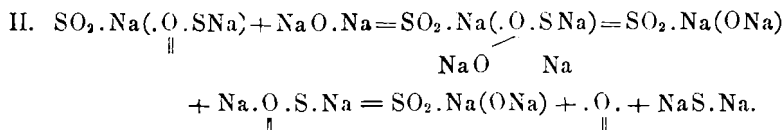
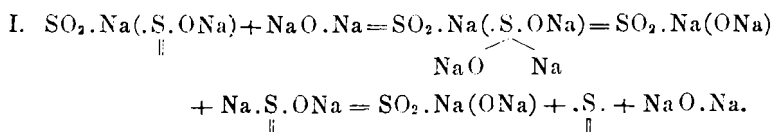


Daß in dem vorliegenden Falle $\frac{1}{4}$ des unterschwelligsauren Salzes in alkalischer Lösung in Sulfid und Sulfat zerfallen ist — der Rest ist in normaler Weise in Schwefel und Sulfit zerfallen — ist sehr auffallend.

Dieses Verhalten der unterschweifligsauren Salze ist ein weiterer Beweis für die Annahme meinerseits eines tautomeren¹⁾ Verhaltens der unterschweifligen Säure, welches nur damit erklärt werden kann, daß die unterschweiflige Säure nach den zwei Konstitutionsformeln:



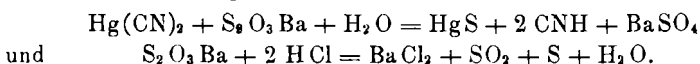
und je nach Art der einwirkenden Stoffe nach den folgenden Gleichungen zerfällt:



c) In saurer Lösung.

Eine Lösung von 2.5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($1/_{100}$ Mol.) wurde mit einer Anreibung von 5.4 g $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ba}$ + 1 H_2O ($2/_{100}$ Mol.) versetzt und im Wasserbade unter allmählichem Zusatze von 6 g Salzsäure erhitzt. Dabei entsteht unter Entweichen von viel Cyanwasserstoff und schwefliger Säure zuerst ein hellgelber, später dunkelbraunschwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid und wenig Rhodanwasserstoffsäure. Dem braunschwarzen Niederschlag ist Bariumsulfat und Schwefel in Substanz beigemengt. Nach beendigter Reaktion ist

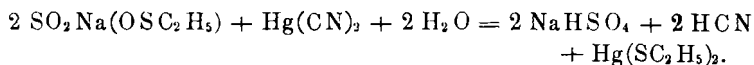
Rhodianwasserstoffsäure nicht mehr nachweisbar. Die Reaktion ist damit nach den Angaben von Keßler verlaufen:



Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Natrium-äthylthiosulfat.

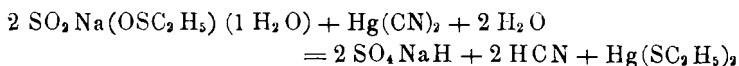
Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 3.65 g $\text{SO}_2\text{Na}(\text{OSC}_2\text{H}_5)$ + 1 H_2O ($2/100$ Mol.) wurde mit einer ebensolchen von 5.0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($2/100$ Mol.), welche sich im Überschusse befindet, vermischt. Die anfangs neutrale Reaktion geht beim Erwärmen auf dem Wasserbade sehr bald in eine saure über. Der Geruch nach Äthylmercaptan tritt nur wenig hervor. Eine Entwicklung von schwefliger Säure indet nicht statt. Dagegen entweicht sehr viel Cyanwasserstoffsäure, erkannt am Geruch und Bildung von weißem, lichtbeständigem Silbercyanid. Zu gleicher Zeit scheidet sich ein weißes, krystallinisches Salz unter sehr schwach gelblicher Fluorescenz ab. Bei fortgesetztem Erwärmen vermehrt sich der Niederschlag und schmilzt in der kochend heißen Lösung. Nach dem Erkalten sitzt er am Boden als eine zähe, klebrige Masse. Das Filtrat davon, welches stark saure Reaktion zeigt, enthält Schwefelsäure in sehr großer Menge, Rhodianwasserstoffsäure ist in keinem Stadium der Reaktion nachweisbar.

Die durch Auswaschen mit heißem Wasser gereinigte, klebrige Masse wird mit absolutem Alkohol mehrmals ausgekocht und heiß filtriert. Noch während des Filtrierens der heißen, alkoholischen Lösung scheidet sich ein Salz in großer Menge ab, welches auf Ton getrocknet, silberglänzende Blätter bildet. Sie schmelzen bei 76.5° (korr.) und sind Quecksilber-äthylmercaptid, $\text{Hg}(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$. Die Reaktion ist damit nach der Gleichung verlaufen:



Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Eine wäßrige Lösung von genau 1.822 g $\text{SO}_2\text{Na}(\text{OSC}_2\text{H}_5)$ + 1 H_2O ($1/100$ Mol.) wurde mit einer konzentrierten, im Überschusse sich befindenden Lösung von 2.0 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ im Wasserbade 1 Stunde erhitzt und nach dem Erkalten auf 200 ccm aufgefüllt. In 20 ccm des Filtrates wurde die gebildete Schwefelsäure bestimmt. Ich erhielt 0.23 g BaSO_4 , demnach für das ganze Volumen 2.3 g BaSO_4 . $1/100$ Mol. Ester liefert nach der Gleichung:



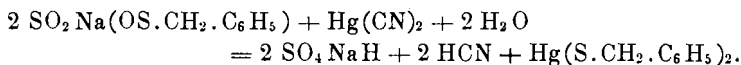
$\frac{1}{100}$ Mol. Sulfat, welches 2.335 g BaSO_4 entsprechen würde. Die Übereinstimmung ist genügend.

Einwirkung von Quecksilbercyanid auf Natriumbenzylthiosulfat.

Eine konzentrierte wäßrige Lösung von 4.52 g $\text{SO}_2\text{Na}(\text{OS}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)$ ($\frac{2}{100}$ Mol.) wird mit einer ebensolchen von 5 g $\text{Hg}(\text{CN})_2$ ($\frac{2}{100}$ Mol.) vermischt. Die anfangs neutrale Reaktion geht beim Erwärmen in eine saure über, dabei entweicht sehr viel Cyanwasserstoff, jedoch schwellige Säure ist nicht nachweisbar. Die Flüssigkeit trübt sich milchig weiß. Der Geruch nach Benzylmercaptan ist fast nicht wahrzunehmen. Nach einstündigem Erhitzen auf dem kochenden Wasserbade ist die Reaktion vollendet und es scheiden sich nach dem Erkalten schwach gelblich weiße Krystallkrusten ab. Diese aus kochend heißem, absolutem Alkohol, von welchem sie sehr große Mengen zur Lösung bedürfen, umkrystallisiert, scheiden sich noch während des Filtrierens in schönen, seidenglänzenden Nadeln ab, welche bei $121-121.5^\circ$ (korr.) schmelzen und das bereits von Märker¹⁾ dargestellte Quecksilber-benzylmercaptid, $\text{Hg}(\text{S}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sind. Im Filtrate von den Krystallkrusten, welches stark saure Reaktion zeigt, ist Schwefelsäure in großer Menge vorhanden, jedoch Rhodanwasserstoffsäure ist auch hier in keinem Stadium der Reaktion nachzuweisen gewesen.

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion.

Eine wäßrige Lösung von 2.2623 g $\text{SO}_2\text{Na}(\text{OS}.\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5)$ (1 Mol.) wurde mit einer überschüssigen Quecksilbercyanidlösung wie oben behandelt und auf 200 ccm aufgefüllt. In 20 ccm wurden 0.2318 g BaSO_4 erhalten, berechnet wären 0.2335 g BaSO_4 . Die Übereinstimmung ist genügend und reagiert damit das Natrium-benzylthiosulfat wie das Natrium-äthylthiosulfat nach:



Weißenburg in Bayern, März 1916.

¹⁾ A. 136, 77 [1865].