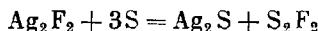


0.1715 g Sbst.: 0.1098 g S = 64.04%, der Formel  $S_2F_2$  entspr. 62.78% S; 0.0603 g F = 35.17%, der Formel  $S_2F_2$  entspr. 37.22% F.

Die Übereinstimmung ist ja nicht ideal; möglich, daß der Unterschied auf Analysenfehler zurückzuführen ist, möglich auch, daß das Gas nicht vollständig rein war. Doch kann es wohl keinem Zweifel unterliegen, daß sich bei der Einwirkung von Silberfluorid auf Schwefel die Reaktion



abspielt, und ein Schwefelfluorür  $S_2F_2$ , ein Analogon des Schwefelchlorürs, gebildet wird.

Auch beim Erhitzen von  $Hg_2F_2$  mit Schwefel erhält man nach der Gleichung  $Hg_2F_2 + 3S = Hg_2S + S_2F_2$  Schwefelfluorür.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Riga, den 14. September 1923.

---

**382. Jean Piccard und J. H. Dardel: Eine Anwendung des colorimetrischen Verdünnungsgesetzes.**

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Vor 3 Jahren beschrieb B. Emmert<sup>1)</sup> Reduktionsprodukte von Alkylpyridinium-halogeniden und betrachtete dieselben als Radikale mit 4-wertigem Stickstoff; wir hielten diese Verbindungen für geeignet, um an ihnen das colorimetrische Verdünnungsgesetz<sup>2)</sup> zu studieren. Es war im besonderen zu erwarten, daß das eine Gleichgewicht (4-wertiger Stickstoff  $\rightleftharpoons$  3-wertiger Kohlenstoff) durch die Verdünnung nicht beeinflußt werde, während das andere Gleichgewicht (Radikal  $\rightleftharpoons$  Doppelmolekül) durch dieselbe Operation in der bekannten Weise verschoben werde.

Wir fanden jedoch, daß die farbigen Reduktionsprodukte nicht Verbindungen mit freien Valenzen — jedenfalls nicht im Sinne Emmerts — sind, sondern, daß Oxydationsprodukte vorliegen. Wir verständigten uns daher mit Hrn. Emmert, der ja auch auf das Versehen aufmerksam werden mußte und in der Tat auch aufmerksam wurde. Wir überließen daher Hrn. Emmert die Richtigstellung und behielten uns nur vor, nachher auf unsere Verdünnungsversuche zurückzukommen. Wir konnten das um so eher tun, als es uns fern lag, in die Diskussion der rein chemischen Seite einzutreten, welche natürlich das Gebiet Emmerts ist.

Inzwischen konnte Emmert durch weitere Versuche Licht in das merkwürdige Problem bringen<sup>3)</sup>, und es bleibt uns nur übrig, mit freundlicher Erlaubnis des Hrn. Emmert, den rein colorimetrischen Teil unserer Arbeit verkürzt wiederzugeben.

**Beschreibung der Versuche.**

Wird das Reduktionsprodukt des Benzyl-pyridiniumchlorids in einem Reagensglas mit Alkohol unter vollkommenem Luftabschluß<sup>4)</sup>

1). B. 53, 370 [1920].

2) Piccard, A. 381, 347 [1911].

3) B. 55, 2323 [1923], 56, 491 [1923].

4) Das Reagensrohr wird erst zu einer Capillare ausgezogen und zum Sieden erhitzt. Nachdem alle Luft vertrieben ist, wird die Capillare zugeschmolzen und erst dann das Sieden unterbrochen.

eingeschmolzen, so ist keine Blaufärbung zu beobachten, weder sofort noch nach dem Erwärmen. Wird nun Luft eingeblasen, so tritt augenblicklich Blaufärbung auf, welche, wenn sofort wieder zugeschmolzen wird, monatelang beständig ist. Durch geeignete Vorrichtungen konnten wir zwei deratige Reagensgläser mit blauer Lösung herstellen, welche, vollkommen zugeschmolzen, noch durch ein Glasrohr miteinander in Verbindung standen. Beide Lösungen wurden gründlich gemischt und dann erst durch Abschmelzen des Verbindungsrohres getrennt. Solche vollkommen identische Präparate dienten uns zu unseren colorimetrischen Versuchen.

Durch Abkühlen auf  $-20^{\circ}$  wurde die Farbintensität nicht geschwächt, wie es im Falle des Vorhandenseins eines Gleichgewichtes zwischen Radikal und Doppelmolekül der Fall wäre, sondern die Farbe wurde etwas intensiver. Um jede Selbstäuschung auszuschließen, führten wir den Versuch eine große Anzahl von Malen so aus, daß derjenige von uns, welcher den Vergleich zu machen hatte, nicht wußte, welches Präparat abgekühlt war, das rechte oder das linke. Welches der Präparate (das kalte oder das warme) rechts oder links gehalten wurde, wurde jedesmal ausgelost, so daß jede unbewußte Beeinflussung ausgeschlossen war. Der Farbunterschied war so gering, daß hier und da falsche Beobachtungen vorkamen, bei einiger Übung aber, und bei strenger Durchführung der Vorsichtsmaßregeln wurde mit absoluter Sicherheit bestimmt, daß das kältere Präparat das farbstärkere war. Dieser Versuch spricht sehr zu Gunsten der Annahme eines chinhydron-artigen Additionsproduktes. Da aber bei  $-80^{\circ}$  (nicht ganz im Einklang mit den Angaben Einmerts) die Lösungen prächtig violett werden, so ist es auch möglich, daß schon bei  $-20^{\circ}$  eine sehr kleine Menge der violetten Verbindung entstanden ist, welche natürlich das betreffende Präparat dunkler erscheinen läßt.

Den Übergang einer Modifikation in die andere beim Abkühlen oder beim Konzentrieren hat der eine von uns bei dem *meri*-chinoiden Rot von Wurster beschrieben<sup>5)</sup>. Die Existenz einer  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ist auch beim gewöhnlichen Benzochinon zu beobachten. In Lösung ist es braun. Die feste Verbindung, das »grüne Chinon«, ist eine dem Krystallviolett ähnlich farbige Verbindung: Durchsicht violett, Reflex grün.

Nun der Verdünnungsversuch: Zwei identische blaue Lösungen wurden auf die oben beschriebene Weise hergestellt. Das eine Reagensglas wurde in ein Bombenrohr mit viel Alkohol gesetzt, dessen Ende nun zu einer Capillare ausgezogen wurde. Durch abwechselndes Auspumpen und Einleiten reinsten Wasserstoffes wurde jede Spur Luft entfernt; dann wurde die Capillare zugeschmolzen und das Reagensrohr zertrümmert. Es trat keine Verstärkung der Farbe ein. Wenn auch dieser Versuch nicht mit der gleichen Genauigkeit wie der Abkühlungsversuch durchgeführt werden konnte, so zeigt er doch in einwandfreier Weise, daß es sich hier nicht um ein dem Triphenylmethyl-Gleichgewicht ähnliches Phänomen handelt.

Weitere Versuche unsererseits sind nicht beabsichtigt.

<sup>5)</sup> B. 42, 4340 [1909]; A. 381, 353 [1911].