

1.	2.	3.	4.	5.
Gewicht des Mangans in der Luft bei 22° C.	Gewicht des Mangans im Wasser von 22° C.	Aus 1 u. 2 be- rechnetes Ge- wicht eines gleichen Vo- lumens Wasser von 22° C.	Aus 1 u. 3 be- rechnetes spe- cifisches Ge- wicht des Mangans bei 22° C.	Mittleres aus 4 berechnetes specifisches Gewicht des Mangans bei 22° C.
1. 2.2563 g	1.9521 g	0.3042 g	7.4171	
2. 2.4590 »	2.1270 »	0.3320 »	7.4066	
3. 2.0562 »	1.7775 »	0.2787 »	7.3778	7.3921
4. 2.6521 »	2.2921 »	0.3600 »	7.3669	

Ich fand also für das Mangan bei einer Temperatur von 22° C. ein mittleres specifisches Gewicht von 7.3921. Bergmann giebt dasselbe zu 7.0, Hjelm zu 7.0, John zu 8.01, Loughlin zu 7.84 bis 7.99 und Brunner zu 7.138 bis 7.206 an.

Breslau, im October 1889. Laboratorium der Königl. Oberrealschule.

### 508. Th. Poleck: Ueber Oxysulfide des Quecksilbers.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 30. October.)

In meiner mit C. Goercki<sup>1)</sup> gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung »über neue Sulfochloride des Quecksilbers« bemerkte ich am Schluss:

»Alle Sulfochloride des Quecksilbers werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen, auch die weisse Verbindung, eine tief schwarze Farbe an und das ganze Chlor der Verbindung befindet sich in der Lösung. Salzsäure entzieht dem schwarzen Körper Quecksilberoxyd. Es entsteht nun die Frage, ob das Kaliumhydroxyd die Verbindung vollständig zersetzt, so dass der schwarze Körper als ein Gemisch von Quecksilbersulfid und -oxyd anzusehen ist, oder ob nur Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt wird und wir hier entsprechende Oxysulfide, n Hg S. Hg O, zu sehen haben, wofür die tief schwarze

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2412.

Farbe dieser Zersetzungsproducte und auch die Analogie mit den Oxysulfiden des Kupfers zu sprechen scheint.«

»Der Umstand, dass es H. Rose nicht gelang, durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und -sulfid ein Oxysulfid zu erhalten, ist nicht zu vergleichen mit der Entstehung des letzteren in statu nascendi aus den Sulfochloriden. Immerhin aber ist dieser Beweis noch nicht vollständig geführt und wir behalten uns daher die weitere Untersuchung der Oxysulfide des Quecksilbers vor.«

Ich habe nun diese Frage mit Unterstützung des Hrn. Goercki, wofür ich ihm hierdurch meinen Dank ausspreche, zur Entscheidung gebracht.

Die Sulfochloride des Quecksilbers waren der Ausgangspunkt dieser Untersuchung. H. Rose <sup>1)</sup> hatte bereits vor 60 Jahren gezeigt, dass der schwarze Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf das weisse Quecksilbersulfochlorid,  $2 \text{ Hg S} \cdot \text{Hg Cl}_2$ , entsteht und welchem die Zusammensetzung  $2 \text{ Hg S} \cdot \text{Hg O}$  entsprechen würde, die ganze Menge des Quecksilberoxyds an verdünnte Salzsäure abgibt, während schwarzes Quecksilbersulfid zurückbleibt. Dasselbe Verhalten zeigten sämtliche in der citirten Abhandlung beschriebenen Sulfochloride. Sie gaben ihr Quecksilberoxyd nicht blos an verdünnte Salzsäure, sondern auch an verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und auch an Essigsäure ab, wobei im letzteren Fall die bereits bekannte krystallisirte weisse Doppelverbindung von Mercuriacetat und Quecksilbersulfid,  $\text{HgS} \cdot (\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Hg}$ , entstand. Auch Verbindungen mit schwächeren Affinitäten wie Formamid entzogen den vermeintlichen Oxysulfiden Quecksilberoxyd.

Bei der Untersuchung der Sulfochloride des Quecksilbers war das von Goercki entdeckte Verhalten derselben zu einer concentrirten Jodkaliumlösung beim Erhitzen auf  $130\text{—}150^\circ$  im zugeschmolzenen Rohr ebenso charakteristisch wie entscheidend dafür gewesen, dass die Sulfochloride, welche mehr als 2 Molekeln Schwefelquecksilber auf eine Molekel Quecksilberchlorid enthielten, nicht Gemenge, sondern chemische Verbindungen waren, weil nur in diesem Fall das Quecksilbersulfid sich in seiner rothen Modification aus der Verbindung abschied, während das Quecksilbersulfid für sich beim Erhitzen mit Wasser oder mit Jodkaliumlösung auf  $150^\circ \text{C.}$  unverändert schwarz blieb. Wurde absichtlich den Sulfochloriden ein Ueberschuss von schwarzem Quecksilbersulfid zugesetzt und dieses Gemisch dann mit Jodkaliumlösung bei  $150^\circ$  längere Zeit erhitzt, so konnte auch hier das unveränderte schwarze Quecksilbersulfid sehr leicht mit dem unbewaffneten Auge von der rothen Modification des aus den Sulfochloriden stammenden Quecksilbersulfids unterschieden werden.

<sup>1)</sup> Poggendorff's Annalen 13, 59.

Diese Reaction verlief nun bei den in der Behandlung der Sulfochloride mit Kaliumhydroxyd entstandenen vermeintlichen Oxysulfiden des Quecksilbers völlig negativ. Beim längeren Erhitzen derselben mit Jodkaliumlösung auf 140° wurde wohl alles Quecksilberoxyd gelöst, das Quecksilbersulfid blieb aber mit schwarzer Farbe zurück, war also mit dem Quecksilberoxyd nicht chemisch verbunden gewesen.

Es sind daher Oxysulfide des Quecksilbers bis jetzt nicht bekannt, ihre Existenz überhaupt sehr unwahrscheinlich.

Dasselbe gilt aber auch von den Oxysulfureten des Kupfers, auch sie scheinen nicht zu existiren, wie durch eine von mir veranlasste, nächstens erscheinende Arbeit von Kliche bewiesen werden wird.

Breslau, im October 1889.

#### 509. Th. Poleck: Ueber die chemische Constitution des Safrols.

[Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 30. October.)

In seiner Abhandlung »zur Oxydation ungesättigter Verbindungen« streift Georg Wagner<sup>1)</sup> das Safrol und beanstandet die von Schiff<sup>2)</sup> zuerst mitgetheilte Beobachtung, dass bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat neben Ameisen- und Oxalsäure Propionsäure entstehe. Auf Grund der damaligen Untersuchungsergebnisse erschien die Annahme einer Methyl- und einer Propylgruppe in der Molekel des Safrols gerechtfertigt und daher die Anwesenheit der Propionsäure unter den Oxydationsproducten nicht gerade auffallend. Als jedoch bei vorsichtiger Oxydation des Safrols die Piperonylsäure erhalten wurde, fiel jene Auffassung und das Safrol musste nun als der Methylenäther eines Allyldioxybenzols,  $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_5$ , aufgefasst werden. Wagner meint nun, dass die Entstehung der Propionsäure neben der Piperonylsäure sich mit dieser Formel nicht vereinigen lasse und dass daher das Safrol keine einheitliche Verbindung darstellen würde.

Die Berechtigung dieses Einwurfes war nicht zu verkennen, er war wichtig genug, um den Gegenstand noch einmal einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 3355.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1935.