

**385. J. Tcherniac: Ueber den Krystallwassergehalt des Rhodanbaryums.**

(Eingegangen am 25. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Auf Grund einer Analyse von Meitzendorff<sup>1)</sup>, der im krystallisirten Rhodanbaryum 12 pCt. Wasser gefunden hatte, wird das Salz allgemein mit 2 Mol. Wasser formulirt. Als ich nun, um es auf Monochloraceton einwirken zu lassen, möglichst reines Rhodanbaryum darzustellen versuchte und dabei jeden Schritt analytisch verfolgte, musste es mir auffallen, dass in dem Maasse, als die Reinigung des Salzes fortschritt, der Gehalt an  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  stetig sank, um schliesslich bei etwa 94 pCt. stehen zu bleiben. Dass die Substanz volle 6 pCt. irgend eines fremden Salzes enthalten könne, war von vornherein sehr unwahrscheinlich; sie war aus 99.5 procentigem Rhodan ammonium und reinem Barythydrat dargestellt, durch wiederholte Krystallisation und Essorage gereinigt und machte den äusseren Eindruck eines vollkommen reinen, einheitlichen Körpers; das schneeweisse Salz löste sich klar und ohne Rückstand in Wasser und Alkohol, reagirte neutral und zeigte bei der qualitativen Untersuchung keine anderen Bestandtheile, als diejenigen, welche durch die Formel angedeutet waren. Die nun naheliegende Vermuthung, dass der Krystallwassergehalt ein höherer sein müsse, als bisher angenommen war, hat sich in der That bei näherer Untersuchung vollkommen bestätigt:

4.6782 g des gut essortirten Salzes, dessen Rhodanbestimmung einen berechneten Gehalt von 93.70 pCt.  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ergab<sup>2)</sup> wurde bei 120—130° bis zum constanten Gewichte erhitzt, wozu es 9 Stunden bedurfte. Der Rückstand wog 3.8215 g.

Der Rückstand enthielt nach einer Rhodanbestimmung 100.19 g  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ ; es war also vollkommen reines wasserfreies Rhodanbaryum.

4.3027 g eines anderen Präparates (94.1 pCt.  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) wurden im Wasserluftbade bei 95—96° bis zum constanten Gewicht gehalten, wozu es 55 Stunden bedurfte; der Rückstand wog 3.5147 g und enthielt 99.89 pCt.  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ .

Leichter als durch Erhitzen verliert das krystallisirte Rhodanbaryum sein Wasser neben Schwefelsäure: 9.6910 g wurden über Schwefelsäure bei 30 mm Druck bis zum constanten Gewicht 24 Stunden gelassen: Rückstand 7.9734 g.

<sup>1)</sup> Pogg. Annalen, 56, 63,

<sup>2)</sup> Es fühlte sich trocken an und benetzte Fliesspapier nicht; essortirtes Rhodan ammonium enthielt im Mittel 99.5 pCt.  $\text{NH}_4\text{SCN}$  und 0.5 pCt. Feuchtigkeit.

	Berechnet		Gefunden		
	$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$			
$\text{H}_2\text{O}$	12.45	17.60	18.31	18.32	17.72

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das krystallisirte Rhodanbaryum 3 Mol. Wasser enthält; die auffallende Verschiedenheit, welche es bis jetzt in Beziehung auf den Krystallwassergehalt, vom Rhodan-calcium und Rhodanstrontium zeigte, welche beide mit 3 Mol. Wasser krystallisiren, fällt damit weg.

Reines Rhodanbaryum kann demnach, auf die alte Formel berechnet, nicht viel mehr als 94 procentig sein: ergibt die Analyse ein irgendwie erhebliches Plus, so kann man sicher sein, dass neben dem Baryum ein anderes Metall von niedrigerem Aequivalentgewicht zugegen ist, so ergab zum Beispiel ein von einer chemischen Fabrik als chemisch rein bezogenes Salz einen berechneten Gehalt von 95.01  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ; aber abgesehen davon, dass das Salz schon durch sein äusseres Aussehen und qualitatives Verhalten die Etiquette Lügen strafte, — es war nämlich grau und in absolutem Alkohol unvollkommen löslich, — hat es sich auch bei der Analyse als stark natronhaltig erwiesen. Ein Baryum rhodanatum technicum, dessen Rhodanbestimmung sogar 101.11  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  ergab, hat sich bei der näheren Untersuchung als ein ziemlich complicirtes Gemisch herausgestellt:

$\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	63.76
$\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	21.29
$\text{NaSCN}$ . . . . .	8.75
Ueberschüssiges Wasser . . . . .	2.25
Unlöslich in Wasser . . . . .	0.90
Nicht untersucht und Verlust . . . . .	3.05
(Ca. organ. Subst. etc.)	

---

 100.00

### Rhodanbaryumalkoholate.

Bekanntlich löst sich wasserfreies Rhodanbaryum leicht in absolutem Alkohol auf; wird die Lösung im Vacuum neben Schwefelsäure verdunstet, so scheidet sie durchsichtige Nadeln aus, die sogar in Berührung mit der Mutterlauge sehr rasch verwittern, so dass keine zuverlässige Bestimmung gemacht werden konnte. — Wird die alkoholische Rhodanbaryumlösung im Wasserbade gelinde erwärmt, so setzt sich hauptsächlich wasserfreies Salz ab. Ein etwas befriedigenderes Resultat erhält man wenn man die Lösung freiwillig verdunsten lässt; es schiessen dann allmählich lange glänzende Nadeln aus, die, von beigemengten Efflorescenzen mechanisch getrennt und zwischen Fließpapier getrocknet, 18—20 pCt. von ihrem Gewicht verlieren. Aus den Formeln  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  und  $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  berechnen sich Verluste von 15.36 resp. 25.88 pCt.

Dagegen lässt sich eine Verbindung von Rhodanbaryum mit Methylalkohol ohne Schwierigkeit rein darstellen. 1 Theil wasserfreien Rhodanbaryums löst sich unter bedeutender Erwärmung in etwa 1.3 Theilen Methylalkohol. Lässt man die Lösung freiwillig verdunsten, so scheiden sich allmählich prachtvolle, zolllange, glänzende prismatische Nadeln ab, welche 2 Mol. Methylalkohol im Molekül enthalten.

1.2395 g Substanz, fein gepulvert und rasch abgepresst, verlor beim Erhitzen im Wasserbade 0.2520 g.

Ber. für $\text{Ba}(\text{SCN})_2 \cdot 2 \text{CH}_3\text{OH}$	Gefunden.
2 $\text{CH}_3\text{OH}$ 20.17	20.33 pCt.

### 386. J. Tcherniac: Zur Kenntniss des Monochloracetons.

(Eingegangen am 25. Juli.)

[Vorgetragen von Herrn A. Reissert.]

Wie man oben gesehen hat, geht beim Erwärmen des rohen Rhodanacetons mit Wasser im Vacuum öliges Destillat über; dasselbe enthält nur Spuren von Schwefel und Stickstoff, erweist sich dagegen als stark chlorhaltig und geht bei der Destillation zum grössten Theile um  $120^\circ$  über, also nahezu bei derselben Temperatur, wie das angewandte Chloraceton. Die naheliegende Vermuthung jedoch, dass hier unverändertes, der Reaction entgangenes Monochloraceton vorliege, hat sich nicht bestätigt; denn abgesehen davon, dass das Oel den bekannten Geruch des Monochloracetons nicht besitzt, zeigt es auch bei der Behandlung mit Alkalien keine Spur der für das Monochlorderivat so charakteristischen, carminrothen Färbung. Beim Fractioniren verhielt es sich wie ein Gemisch von mindestens zwei, sehr nahe bei einander siedenden Substanzen. Die beiden Hauptfractionen zeigten einen sehr verschiedenen Gehalt an Chlor; der bei  $116\text{--}118^\circ$  siedende Theil enthielt 52.60 pCt. Chlor; die Fraction  $122\text{--}125^\circ$  dagegen nur 33.32 pCt.; während also der niedrig siedende Theil scheinbar unreines Dichloraceton war (berechnet für  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  55.87 pCt. Cl.), enthielt das höher siedende Product weniger Chlor, als das Monochloraceton (berechnet für  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ClO}$  38.34 pCt. Cl.). Beide Fractionen, besonders aber die höher siedende, besaßen in ausgesprochenem Grade den angenehmen, ätherartigen Geruch, welcher nach Borsche und Fittig dem Dichloraceton zukommen soll<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 133, 111. Vergleiche dagegen Ch. Chloëz, Ann. de Chim. et de Phys. (6), 9, 165.