

497. Hermann Grossmann: Ueber die Einwirkung von Quecksilberbromid auf Alkalirhodanide.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Münster i. W.]

(Eingegangen am 5. August 1902.)

Das in Wasser schwer lösliche Quecksilberbromid löst sich überaus leicht in den wässrigen Lösungen von Bromiden. Die hierbei entstehenden Verbindungen sind die Bromohydrargyrate von Bonsdorff's¹⁾. Die Löslichkeit des Quecksilberbromids ist aber nicht auf die Verbindungen mit demselben Anion beschränkt, wie aus der Existenz eines Kaliummercuribromocyanids, $2 \text{ KCN} \cdot \text{HgBr}_2$, und eines Bromochlorids, $2 \text{ KCl} \cdot \text{HgBr}_2$, hervorgeht²⁾. Das Interesse, welches die Kenntniss von Doppelverbindungen mit verschiedenen Anionen hat, bewog mich, die Darstellung von Rhodanobromiden des Quecksilbers zu versuchen. Diese entstehen überaus leicht, entweder durch Lösen von Quecksilberbromid in den concentrirten Lösungen von Rhodaniden, welche in der Kälte bereits ein sehr bedeutendes Lösungsvermögen für das Bromid besitzen, oder durch Lösen von Quecksilberrhodanid in den Lösungen von Alkalibromiden.

Die Bromorhodanide sind in Wasser äusserst leicht löslich und lösen sich auch in Alkohol. Sie sind aus Wasser unzersetzt krystallisirbar. Ich habe bisher 2 Reihen von Verbindungen erhalten. Die Körper der ersten Reihe enthalten 1 Mol. Alkalirhodanid auf 1 Mol. Quecksilberbromid. Das Ammoniumsalz krystallisirt wasserfrei in luftbeständigen Nadeln.

0.6852 g Sbst.: 0.3704 g HgS. — 0.5392 g Sbst.: 0.2870 g HgS. —
0.4300 g Sbst.: 0.2370 g BaSO₄. — 0.3860 g Sbst.: 0.2060 g BaSO₄. —
0.8620 g Sbst.: 18.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-HCl.

HgBr₂, NH₄.SCN. Ber. Hg 45.90, S 7.35, NH₄ 4.14.
Gef. » 46.60, 45.90, » 7.34, 7.54, » 3.82.

Die Verbindungen der zweiten Reihe enthalten 1 Mol. Quecksilberbromid auf 2 Mol. Alkalirhodanid. Sie entstehen leicht durch Lösen der berechneten Menge des Quecksilbersalzes in der entsprechenden Menge Alkalirhodanid. Das Ammoniumsalz dieser Reihe ist etwas zerfliesslich und wasserhaltig, während das Kaliumsalz wasserfrei krystallisirt und luftbeständiger ist.

0.4860 g Sbst.: 0.2142 g HgS. — 0.6904 g Sbst.: 0.604 g BaSO₄. —
0.3230 g Sbst.: 0.2790 g BaSO₄. — 0.8246 g Sbst.: 28.8 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-HCl.

HgBr₂, NH₄.SCN + H₂O. Ber. Hg 37.75, S 12.08, NH₄ 6.81.
Gef. » 38.00, » 12.07, 11.86, » 6.28.

¹⁾ von Bonsdorff, Pogg. Ann. 19, 336.

²⁾ Th. Harth, Zeitschr. für anorgan. Chem. 14, 323–354.

0.7362 g Sbst.: 0.3078 g HgS, 0.2330 g K₂SO₄. — 0.7200 g Sbst.: 0.3026 g HgS, 0.2240 g K₂SO₄. — 0.3626 g Sbst.: 0.3030 g BaSO₄.

HgBr₂, 2KCNs. Ber. Hg 36.11, K 14.11, S 11.66.
Gef. » 36.04, 36.23, » 14.22, 13.97, » 11.49.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen lässt sich bis jetzt noch nichts Sicheres sagen. Analoge Chlorrhodanide habe ich auf ähnliche Weise dargestellt. Sie werden durch Wasser zersetzt. Ihre leichte Bildung scheint der Grund zu sein, weshalb Quecksilberchlorid mit Kaliumrhodanid keine Fällung giebt, während Mercurinitrat in diesem Falle eine Fällung von unlöslichem Rhodanid bewirkt. Auch die Thatsache, dass Mercurinitrat mit Natrium-Phosphat und -Arseniat unlösliche Niederschläge giebt, die sich leicht in Alkali-Chlorid- und -Bromid-Lösungen lösen, während in wässrigem Quecksilberchlorid durch diese Reagentien kein Niederschlag hervorgebracht wird, scheint auf der Bildung von löslichen Doppelverbindungen zu beruhen. Ueber diese Reactionen, sowie über die Bromo- und Chloro-Rhodanide hoffe ich demnächst ausführlich berichten zu können. Zugleich beabsichtige ich, eine eingehende Untersuchung der Bromohydrargyrate von Bonsdorff's, die mit Ausnahme eines Kaliumsalzes analytisch überhaupt nicht bestimmt worden sind.

498. W. H. Perkin jun.: Ueber den Abbau des Brasilins.

(Eingegangen am 6. August 1902.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte (S. 2608) ist eine Abhandlung von St. v. Kostanecki und L. Paul über das gleiche Thema erschienen, welche mir zu den folgenden Bemerkungen Veranlassung giebt.

Das Trimethylbrasilon, C₁₉H₁₈O₆, welches bei der Oxydation von Trimethylbrasilin mit Chromsäure entsteht, ist von Gilbody und mir zuerst dargestellt und beschrieben worden (Proc. Chem. Soc. 15, 27 [1899], Chem. Centralblatt 1899, I, 750). Gleichzeitig war angegeben worden, dass Trimethylbrasilon bei der Einwirkung von Salpetersäure in eine Substanz vom Schmp. 230° übergeführt werden kann, welche in Alkalien mit Purpurfarbe löslich ist, feruer, dass die Lösung sich beim Erwärmen zersetzt, unter Bildung von Paramethoxy-salicylsäure und zwei neutralen Substanzen vom Schmp. 118° und 206°.

Da die Substanz vom Schmp. 230° bei der qualitativen Prüfung auf Stickstoff negative Resultate gab, glaubten wir zuerst, dass sie stickstofffrei war. Kurz darauf wurden indessen quantitative Versuche