

194. Hermann Grossmann: Ueber einige Doppelverbindungen des Rubidiums und des zweiwerthigen Quecksilbers.

(Eingegangen am 26. März 1904.)

Vor längerer Zeit hat Wells¹⁾ eine Reihe von Caesiummercurijodiden beschrieben, unter denen die Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 3 \text{CsJ}$ besonders interessant ist. Denn alle bisher untersuchten Alkali-quecksilberjodide erreichen nur den Maximaltypus $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{RbJ}$. Zu einer Untersuchung der bisher unbekanntenen Rubidiummercurijodide wurde ich durch die von Ephraim²⁾ aufgestellte Theorie der Doppelsalzbildung veranlasst. Das Ergebniss der Untersuchung war — im Gegensatz zu dieser Theorie — die Feststellung der Thatsache, dass der Maximaltypus $\text{HgJ}_2 \cdot 3 \text{RbJ}$ in festem Zustand nicht isolirbar ist. Aus Lösungen, welche Mercurijodid neben viel überschüssigem Rubidiumjodid enthielten, krystallisirte stets letzteres Salz aus, während spätere Krystallisationen das leicht lösliche Doppeljodid $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{RbJ}$ lieferten. Wurde in warmer concentrirter Rubidiumjodidlösung Quecksilberjodid bis zur Sättigung eingetragen, so krystallisirte beim Erkalten die Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot \text{RbJ}$ in schönen, blassgelben, prismatischen Nadeln, welche dem rhombischen System angehörten, aus. In Alkohol unzersetzt mit gelber Farbe löslich, wird sie durch Wasser unter Abscheidung von Quecksilberjodid sofort zersetzt.

0.5844 g Sbst.: 0.358 g HgS , 0.191 g Rb_2SO_4 . — 0.8030 g Sbst.: 0.2880 g HgS , 0.158 g Rb_2SO_4 .

$\text{HgJ}_2 \cdot \text{RbJ}$. Ber. Hg 30.07, Rb 12.82.

Gef. » 31.34, 30.90, » 12.42, 12.59.

Die zweite Verbindung $\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{RbJ}$ entsteht bei Anwendung molekularer Mengen der Componenten und ist in Wasser sehr leicht löslich. Sie krystallisirt in grossen, gelben, vierseitigen Tafeln, welche ihren Glanz an der Luft nicht behalten, sondern bald matt und undurchsichtig werden. Auch diese Verbindung ist wasserfrei.

0.467 g Sbst.: 0.128 g HgS , 0.144 g Rb_2SO_4 . — 0.530 g Sbst.: 0.156 g Rb_2SO_4 .

$\text{HgJ}_2 \cdot 2 \text{RbJ}$ ³⁾. Ber. Hg 22.80, Rb 19.44.

Gef. » 23.63, « 19.73, 18.84.

¹⁾ Wells, Zeitschr. für anorgan. Chem. 2, 402—420.

²⁾ Ephraim, diese Berichte 36 [1903], 1177—1184, 1815—1824, 1912—1914. Vgl. Grossmann, diese Berichte 36 [1903], 1600—1605, 2499—2502. Pfeiffer, diese Berichte 36 [1903], 2519—2523.

³⁾ Auch Wells (loc. cit.) fand bei der Analyse der Caesiummercurijodide zu hohe Werthe für Quecksilber. Wahrscheinlich bildet sich etwas schwer zersetzliches Jodosulfid. Das aus jodhaltigen Lösungen gefällte Sulfid ist überdies schlecht filtrirbar.

Die Doppelrhodanide des Caesiums und des Quecksilbers sind gleichfalls von Wells¹⁾ beschrieben worden; ihre Formeln entsprechen den Doppelrhodaniden der Alkalimetalle, die in letzter Zeit von Rosenheim und Cohn²⁾ gründlich untersucht worden sind. Auch die neu beschriebenen Rubidiumverbindungen zeigen in ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung völlige Analogie zu den Alkaliverbindungen.

Rubidium-mercuri-trirhodanid, $\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{Rb}(\text{SCN})$, entsteht durch Lösen von Mercurirhodanid bis zur Sättigung in wässrigem Rubidiumrhodanid. Es krystallisirt wie das Kaliumsalz in langen, farblosen, prismatischen Nadeln und ist in Alkohol unzersetzt löslich, während Wasser es unter Abscheidung von Mercurirhodanid zersetzt.

0.330 g Sbst.: 0.168 g HgS , 0.098 g Rb_2SO_4 . — 0.269 g Sbst.: 0.411 g BaSO_4 .

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot \text{RbSCN}$. Ber. Hg 43.55, Rb 18.57, S 20.92.
Gef. • 43.88, » 19.01, • 20.98.

Die zweite Verbindung entsteht bei Anwendung von 2 Mol. Rubidiumrhodanid auf 1 Mol. Mercurirhodanid; sie krystallisirt vorzüglich in grossen, farblosen, monoklinen Tafeln und ist in Wasser leicht und unzersetzt löslich. Die Krystalle enthalten etwas Wasser, wie durch Erhitzen auf 90° bis zur Gewichtsconstanz nachgewiesen wurde.

0.800 g Sbst.: 0.2960 g HgS , 0.3525 g Rb_2SO_4 . — 0.831 g Sbst.: 0.3110 g HgS , 0.3660 g Rb_2SO_4 . — 0.509 g Sbst.: 0.7860 g BaSO_4 . — 0.494 g Sbst.: 0.0050 g H_2O .

$\text{Hg}(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{RbSCN} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Ber. Hg 32.70, Rb 27.88, S 20.94, H_2O 1.47.
Gef. « 31.91, 32.19, • 28.19, 28.18, » 21.20, » 1.01.

In ihrem chemischen Verhalten zeigen die Rubidiummercuri-Jodide und -Rhodanide alle Reactionen der übrigen Alkalisalze, deren Complexität sicher nachgewiesen ist. Gleiches gilt von dem neu dargestellten Rubidiumrhodanocyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Rb}(\text{SCN})$, welches beim Zusammenbringen wässriger Lösungen der Componenten sofort als weisser, krystallisirter Niederschlag ausfällt. Aus heissem Wasser, in welchem es unzersetzt löslich ist, kann das Rhodanocyanid bei langsamem Abkühlen in prachtvollen, farblosen, langprismatischen Nadeln erhalten werden.

0.2060 g Sbst.: 0.121 g HgS . — 0.3190 g Sbst.: 0.1110 g Rb_2SO_4 . — 0.504 g Sbst.: 0.3060 g BaSO_4 .

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{Rb}(\text{SCN})$. Ber. Hg 50.99, Rb 21.58, S 8.10.
Gef. » 50.64, » 22.28, » 8.34.

¹⁾ Wells, Americ. chem. Journ. 28, 260.

²⁾ Rosenheim und Cohn, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 27, 280—285.

Den Alkalisalzen ganz ähnlich verhalten sich die Pyridiniumsalze¹⁾. Dies zeigt auch das neu erhaltene Pyridiniumrhodanocyanid $\text{Hg}(\text{CN})_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{SCN}$, welches in Bezug auf Bildung, Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung sich den Alkalisalzen direct anschliesst²⁾. In kaltem Wasser schwer, in heissem leicht lösliche, farblose Nadeln.

0.208 g Sbst.: 0.125 g HgS. — 0.420 g Sbst.: 0.258 g BaSO_4 . — 0.762 g Sbst.: 19.3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure.

$\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{SCN}$. Ber. Hg 51.28, S 8.20, N 3.60.

Gef. » 50.59, » 7.99, » 3.56.

Ueber weitere Pyridiniumverbindungen mit gemischt-anionischen Complexen soll demnächst berichtet werden.

Münster i. W., Chem. Institut der Universität.

195. Hermann Grossmann: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. Februar 1904.)

In der vor einiger Zeit veröffentlichten Arbeit von Hermann Grossmann und Heinr. Pötter »Ueber den Einfluss der Temperatur auf das spezifische Drehungsvermögen stark optisch activer Verbindungen«³⁾ war auf die Thatsache aufmerksam gemacht worden, dass die Salze der Molybdänyldiäpfelsäure mit der Temperatur bis zu einem Maximalpunkt steigende Werthe der spezifischen Drehung zeigten, die bei weiterer Temperatursteigerung wieder sanken. Wie wir damals angaben, war diese Thatsache bisher noch nicht beobachtet worden. Hr. Prof. P. Frankland machte mich jedoch in liebenswürdiger Weise darauf aufmerksam, dass er beim reinen Diäthylester der Dibenzoylweinsäure diese Erscheinung bereits früher zuerst beobachtet habe. Da über diese Arbeit in dem maassgebenden Werke von Landolt »Das optische Drehungsvermögen« (2. Auflage, Braunschweig 1898) nicht referirt worden ist, so war mir die sehr interessante Arbeit von P. Frankland und Wharton⁴⁾ leider entgangen. Unsere früheren Angaben über das Auftreten derartiger Maximalpunkte können wir dahin vervollständigen, dass sich auch bei einem complexen Salz der Weinsäure, dem Natriumwolframylbitartrat, sowie

¹⁾ Grossmann, diese Berichte 37 [1903], 559.

²⁾ Böckmann, Ann. d. Chem. 22, 239; Cleve, Bull. soc. chim. [2] 23, 71.

³⁾ H. Grossmann und H. Pötter, diese Berichte 37, 84—88 [1904].

⁴⁾ P. Frankland und Wharton, Journ. of the Chem. Society 1896, 1583—1592.