

387. Carl Schwalbe: Ueber das Dimroth'sche Thiophendiquecksilberoxyacetat.

(Eingegangen am 5. Juni 1905.)

Dimroth¹⁾ hat beim Emulgiren von Quecksilberacetatlösung mit thiophenhaltigem Benzol bei Siedhitze das gesammte Thiophen in Form einer Quecksilberverbindung abscheiden können. Er hat diese Verbindung als ein Thiophendiquecksilberoxyacetat, $C_4H_2S(HgO \cdot COCH_3)$. $HgOH$, angesprochen und seine Methode der Abscheidung zur quantitativen Bestimmung des Thiophens empfohlen. Liebermann und Pleus²⁾ haben die Methode Dimroth's an drei Benzol-Thiophen-Mischungen bekannter Zusammensetzung geprüft und stimmende Werthe erhalten.

Wie ich schon an anderer Stelle³⁾ anführte, ist es mir nicht gelungen, mit Hülfe von Quecksilberacetat stimmende Werthe für den Thiophengehalt verschiedener Benzolsorten zu erhalten. Ich habe einerseits eine Anzahl Benzole geprüft, deren Gesamtschwefel- und Schwefelkohlenstoff-Gehalt genau bestimmt worden war, sodass die Differenzzahl im wesentlichen dem Thiophenschwefel entsprechen musste, andererseits habe auch ich mir zahlreiche Benzol-Thiophen-Mischungen bereitet und sie nach Dimroth auf Thiophen quantitativ untersucht, ohne jemals stimmende Zahlen erhalten zu können. Selbstverständlich wurde im Hinblick auf den entgegenstehenden Befund von Liebermann und Pleus mit grösster Sorgfalt verfahren. Das verwendete Benzol gab keinerlei Thiophenreaction mit Isatinschwefelsäure, das zu den Bestimmungen dienende Thiophen (ein Kahlbaum-sches Präparat) war auf seinen Schwefelgehalt geprüft und als analysenrein befunden worden. Die erhältlichen Werthe für Thiophen waren stets beträchtlich zu hoch. Ich nahm daher Veranlassung, die erhaltenen Quecksilber-Thiophen-Niederschläge analytisch auf Thiophengehalt zu prüfen. Mir schien der Schwefelgehalt für das Thiophen das charakteristischste Merkmal zu sein. Dimroth⁴⁾ hat es vorgezogen, Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber zu bestimmen. Nun ist zwar bei dem hohen Molekulargewicht der von Dimroth als Thiophendiquecksilberoxyacetat beschriebenen Verbindung der

¹⁾ Diese Berichte 32, 759 [1899].

²⁾ Diese Berichte 37, 2461–2464 [1904].

³⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Industrie 4, 113 [1905].

⁴⁾ In der Dimroth'schen Abhandlung (diese Berichte 32, 759 [1899]) findet sich folgende Analyse aufgeführt:

$C_6H_6SO_3Hg_2$. Ber. C 12.90, H 1.07, Hg 71.68.
Gef. » 13.22, » 1.14, » 71.41.

Schwefelgehalt nur klein (5.73 pCt.), er kann aber dafür nur aus Thiophen oder wenigstens schwefelhaltigen Beimengungen des Benzols stammen, während Kohlenstoff und Wasserstoff nur auf Gehalt an organischer Substanz deuten. Allerdings ist die Ausführung der Analysen nach Carius etwas unbequem, die Quecksilberthiophenniederschläge neigen zu plötzlicher Zersetzung, reagiren schon in der Kälte im Rohr mit rauchender Salpetersäure und führen leicht zu Explosionen des Einschussrohrs. Erscheinungen, die übrigens in beträchtlich höherem Maasse bei der Analyse des Thiophens auftreten¹⁾).

Eine grosse Schwierigkeit erwächst ferner aus der Unmöglichkeit, die Thiophenquecksilberniederschläge zu constantem Gewicht zu trocknen. Trocknet man im Vacuum nach Dimroth bei gewöhnlicher Temperatur, so dauert es 24—48 Stunden, bis einigermaassen der Geruch nach Essigsäure verschwunden ist; verdrängt man die Essigsäure mit Alkohol und Aether, so geht die Trocknung zwar rascher vor sich, eine Gewichtsconstanz ist aber nach beiden Verfahren nicht zu erzielen. Nach 24—48-stündigem, weiterem Stehen im Vacuum tritt immer wieder Abnahme ein²⁾). Analysirt man nun, so zeigen sich völlig unzureichende Mengen Schwefel, wie aus folgenden Zahlenwerthen hervorgeht.

		Gefunden	Theorie
1.	1.395 g Quecksilberniederschlag		
	lieferten	0.2771 g BaSO ₄ = 2.73	5.73 pCt. S.
2a.	0.4109 g Quecksilberniederschlag		
	lieferten	0.0860 g » = 2.87	— » »
2b.	0.4271 g Quecksilberniederschlag		
	lieferten	0.0896 g » = 2.88	— » »

Analysen von Thiophen-Benzol-Mischungen:

Aus 100 g Benzol mit 0.05 pCt Thiophen

1. 0.6104 g Niederschlag = 0.092 pCt. Thiophen.
2. 0.6273 g » = 0.094 » »
3. 0.5129 g » = 0.075 » »
4. 0.4960 g » = 0.070 » »

¹⁾ Für die Analyse des Thiophens hat es sich als zweckmässig erwiesen, dem mit langer Capillare versehenen Steigeröhrchen ein Stückchen Glasstab beizugeben, in der Kälte Zertrümmerung des Wägeneröhrchens zu veranlassen und erst nach 12-stündigem Stehen zu erhitzen. Man erhält sonst theerige Abscheidungen im Röhrchen, zu denen die Salpetersäure durch theerige Verstopfung der Capillare keinen Zutritt hat, sodass 48-stündiges Erhitzen auf 350^o erfolglos bleibt.

²⁾ Liebermann und Pleus haben bei 100^o getrocknet. Nach Dimroth soll die Verbindung sich erst bei 270^o zersetzen. Ich fand die Abnahme bei 100^o bei längerem Trocknen noch beträchtlich höher als im Vacuum.

- Aus 100 g Benzol mit 0.1 pCt. Thiophen
 5. 0.9534 g Niederschlag = 0.144 pCt. Thiophen.
 Aus 100 g Benzol mit 0.4 pCt. Thiophen
 6. 4.5545 g Niederschlag = 0.685 pCt. Thiophen.
 7. 4.7223 g » = 0.662 » »

Die Werthe für Schwefel und damit für Thiophen sind, wie man sieht, viel zu niedrig, die Werthe für den Quecksilberniederschlag beträchtlich zu hoch. Allerdings liegen keine Angaben über Fällung von Baryumsulfat bei Gegenwart von Quecksilbersalzen vor; nach Analogie der beim Eisen und Chrom beobachteten Erscheinungen könnte man aber höchstens annehmen, dass Quecksilbersalz vom Baryumsulfat mit herniedergerissen wird. Die Werthe sollten also zu hoch, nicht aber zu niedrig ausfallen.

Es scheint mir daher die normale Existenz eines Thiophendiquecksilberoxyacetates recht zweifelhaft zu sein. Im allgemeinen werden jedenfalls Niederschläge erhalten, die ausser der Thiophenverbindung noch ein Plus an mitgerissenem Quecksilbersalz enthalten; ein Verhalten, wie es auch die von Denigès¹⁾ zur quantitativen Abscheidung des Thiophens empfohlenen Quecksilbersulfatfällungen zeigen. Wie ich an anderer Stelle²⁾ angegeben habe, bekommt man nach den Denigès'schen Methoden auch mit thiophenfreiem Benzol Fällungen; ein Uebelstand, den die Dimroth-Methode nicht zeigt. Aber wie obige Zahlen beweisen, ist auch diese Letztere nicht als quantitative Bestimmungsmethode brauchbar. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Niederschläge ist anzunehmen, dass es sich bei dem Dimroth'schen Thiophendiquecksilberoxyacetat um lockere, additionelle Verbindungen handelt. Der abweichende Befund von Liebermann und Pleus mag auf eine minderwerthige Sorte Thiophen zurückzuführen sein. Ich erhielt bei einem gewissen Thiophen des Handels bei der Schwefelbestimmung nur einen Werth von 29.6 pCt. gegen 38.1 pCt. der Theorie.

Es fehlt bisher an einer völlig zuverlässigen Bestimmungsmethode für Thiophen. Wie ich neuerdings gefunden habe, ist eine sehr annähernde quantitative Schätzung des Thiophengehaltes der Benzolarten durch colorimetrische Ausgestaltung der Isatin-Schwefelsäureprobe möglich. Die Ausführung dieser Methode wolle man in der »Chemiker-Zeitung« nachlesen.

Darmstadt, den 4. Juni 1905.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 15, 1064 – 1065; diese Berichte 28, Ref. 348 [1895]; ibid. 29, Ref. 1170 [1896].

²⁾ Zeitschr. für Farben- und Textil-Industrie 4, 113 [1901].