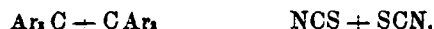


251. Hans Lecher und Alfred Goebel:
 Beiträge zum Valenzproblem des Schwefels, V.¹⁾: Die Molekulargröße des Rhodans.

[Aus dem Chem. Labor. der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. Juli 1921.)

Söderbäcks²⁾ wichtige Studien über das freie Rhodan haben die Frage aufgerollt, wie die große Reaktionsfähigkeit dieses interessanten Stoffes zu erklären ist. Der Entdecker des Rhodans zieht einerseits die Parallele mit den Hexaaryl-äthanen³⁾:



Dieser Vergleich führt ihn dazu, die Bindung zwischen den beiden Rhodangruppen als »außerordentlich locker«⁴⁾ anzusprechen. Infolgedessen hält er auch eine partielle Dissoziation in Rhodanradikale für möglich⁵⁾:



Andererseits aber betont Söderbäck wiederholt, wie ähnlich die Reaktionen des Rhodans den Umsetzungen der elementaren Halogene sind. Er bezeichnet schließlich das Rhodan geradezu als »zusammengesetztes Halogen«⁶⁾. Und da die Halogene ein zweiatomiges Molekül haben, hält er auch die biradikale Formel des Rhodans für wahrscheinlich⁷⁾.

Die Bewunderung der schönen Arbeit Söderbäcks wird sicher nicht dadurch vermindert, daß wir auf einen Widerspruch dieser beiden Vergleiche hinweisen: In den Hexaaryl-äthanen ist die Energie der C-C-Bindung zwischen den beiden Triaryl-methylen sicherlich klein; denn schon bei gewöhnlicher Temperatur tritt eine mehr oder weniger weitgehende Dissoziation dieser Bindung ein. Die große Reaktionsfähigkeit erklärt sich hier aus dem geringen Energiebetrag, welcher zur Trennung der Radikale nötig ist.

¹⁾ IV.: B. 54, 632 [1921].

²⁾ Inaugural-Dissert., Upsala 1918 (im Folgenden mit »Diss.« bezeichnet); A. 419, 217 [1919].

³⁾ Diss., S. 146.

⁴⁾ Diss., S. 145.

⁵⁾ A. 419, 305 [1919]. — Auch ich habe unter dem frischen Eindruck einiger Experimente mit diesem reaktionsfähigen Stoff an diese Möglichkeit gedacht (B. 53, 581 [1920]), habe aber schon wenige Monate später (»Untersuchungen über aromatische Disulfide«, Habilitationsschrift, München 1920, S. 10) diese Ansicht aufgegeben.

Lecher.

⁶⁾ A. 419, 243 [1919]; Diss., S. 145.

⁷⁾ A. 419, 305 [1919].

In den Halogen-Molekülen aber repräsentiert die Energie der interatomaren Bindung einen beträchtlichen Wert. Die Dissoziationswärme des Fluors ist noch unbekannt, aber sicher sehr groß. Neuere Angaben über die des Chlors schwanken zwischen 60¹⁾ und 106 Cal.²⁾. Die Dissoziationswärme des Broms beträgt rund 46 Cal.³⁾, jene des Jods rund 36 Cal.⁴⁾. Eine merkliche thermische Dissoziation in Halogenatome tritt selbst beim Jod erst bei hoher Temperatur (über 600°) ein. Die beispiellose Reaktionsfähigkeit des Fluors ist also sicher nicht auf eine lockere Fluor-Fluor-Bindung im Molekül zurückzuführen, und die kleinere Aktivität des Jods rührt nicht von einer festeren Verbindung der Jodatome her. Daß die Halogene trotz der starken Verknüpfung der Atome so reaktionsfähig sind, erklärt sich nach neueren Anschauungen aus ihrer »Elektronen-Affinität«, deren Werte für Cl, Br, J von Born⁵⁾ und Fajans⁶⁾ berechnet wurden.

Aus den Arbeiten von Fajans und Born geht weiterhin deutlich hervor, daß in der Reihe J—Br—Cl die Elektronen-Affinität der Atome parallel mit der Energie der interatomaren Bindung im Halogenmolekül wächst. Anscheinend binden sich Atome und wohl auch Atomgruppen mit großer Elektronen-Affinität gegenseitig besonders fest; wir glauben, daß allgemein Atome oder Atomgruppen mit ausgeprägter Elektronen-Affinität wenig Neigung haben, als freie Atome oder Radikale aufzutreten.

Die deutliche Elektronen-Affinität des Rhodans und sein Halogencharakter machen es wahrscheinlich, daß die Bindung zwischen den Schwefelatomen des Dicyandisulfids einen ähnlich beträchtlichen energetischen Wert besitzt wie die interatomare Bindung der Halogene. Unter diesen Gesichtspunkten erscheint eine merkliche thermische Dissoziation in Rhodanradikale wenig wahrscheinlich.

Die Weiterentwicklung unserer Arbeiten über das Valenzproblem des Schwefels verlangte die Feststellung, daß Rhodan in Lösung wirklich nicht nachweisbar in Radikale dissoziiert ist, sondern die Molekulargröße eines Dicyandisulfids besitzt. Da Söderbäck eine Molekulargewichts-Bestimmung des Rhodans nach bekannten Methoden für aussichtslos hielt⁷⁾ und deshalb nicht ausführte, haben wir diese Bestimmung gemacht.

¹⁾ Trautz, Phys. Ztschr. 21, 605 [1920].

²⁾ W. Nernst, Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Wärmesatzes [1918], S. 121.

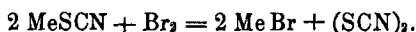
³⁾ M. Bodenstein, Z. El. Ch. 22, 327 [1916].

⁴⁾ G. Starck und M. Bodenstein, Z. El. Ch. 16, 961 [1910]; N. Bjerrum, Ph. Ch. 81, 281 [1913].

⁵⁾ Verh. Dtsch. Phys. Ges. 21, 679 [1919]. ⁶⁾ ebenda S. 714.

⁷⁾ A. 419, 305 [1919].

Es ist nicht erfolgversprechend, mit dem überaus veränderlichen isolierten Rhodan zu arbeiten. Die Methode muß basieren auf der Umsetzung einer bestimmten Menge Brom mit einem Metallrhodanid zu Metallbromid + Rhodan, dessen Menge somit berechnet werden kann:



Arbeitet man mit Metallsalzen, die in dem gewählten Solvens unlöslich sind, so kann man dann das Molekulargewicht des Rhodans kryoskopisch bestimmen.

Selbst wenn noch etwas nicht umgesetztes Brom vorhanden wäre, so hätte dieser Umstand keinen Einfluß auf die Feststellung der Molekulargröße $(\text{SCN})_2$. Nach obiger Gleichung tritt für jedes Brom-Molekül links ein Dirhodan-Molekül rechts ein. Der Gefrierpunkt der Lösung muß also vor und nach der Umsetzung gleich sein, wenn das Rhodan $(\text{SCN})_2$ ist. Ein Fallen des Gefrierpunktes würde Dissoziation, ein Steigen Assoziation des Dicyandisulfids bedeuten.

Wir haben auf Grund dieser Überlegungen die Molekulargewichts-Bestimmung des Rhodans ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Bromoform, das Rhodan wurde durch die Umsetzung von Bleirhodanid mit Brom gebildet. Wir erhielten so ganz farblose Rhodanlösungen, welche höchstens noch Spuren von Brom enthalten konnten.

Brom gab — wie zu erwarten — in Bromoform die Molekulargröße Br_2 . Für das Rhodan ergab sich keine Andeutung einer Dissoziation: selbst in ganz verdünnten Lösungen fiel der Gefrierpunkt beim Ersatz der Brommoleküle durch Rhodan nicht. In 0.026—0.278-n. Lösungen blieb er gut konstant, das Molekulargewicht des Dicyandisulfids wurde normal gefunden.

In konzentrierteren Lösungen (0.548—1.095-n.) bewirkte die Umsetzung ein Steigen des Gefrierpunktes. Diese zu hohen Werte für das Molekulargewicht des Rhodans rühren nicht von einer beginnenden Zersetzung unter Bildung polymerer Produkte her, wie besonders bewiesen wurde (s. XI. und Versuch 9). Es handelt sich vielmehr um eine reversible lockere Assoziation von Dirhodan-Molekeln¹⁾, wie sie die kryoskopische Molekulargewichts-Bestimmung vieler Stoffe bei höherer Konzentration erkennen läßt.

Versuche.

I. Lösungsmittel: Wir wählten Bromoform, weil es eine große molekulare Gefrierpunkts-Erniedrigung besitzt, weder Bleirhodanid noch Bleibromid löst, gegen Brom und Rhodan indifferent

¹⁾ Von Söderbäck vermutet, A. 419, 305 [1919].

ist, und weil die Umsetzung zwischen Rhodanblei und Brom in diesem Solvens glatt erfolgt. Ein Nachteil des Bromoforms ist seine Unbeständigkeit.

Zwecks Erhöhung der Haltbarkeit sind dem käuflichen Bromoform 4% Alkohol zugesetzt¹⁾. Zur Reinigung schüttelten wir das Bromoform (Kahlbaum, Merck) zuerst mit konz. Chlorcalcium-Lösung, dann mit verd. Lauge, schließlich mit Wasser mehrere Mal aus. Zur Trocknung schüttelten wir auf der Maschine unter Lichtabschluß mit fein gekörntem Chlorcalcium.

Darauf wurde in der Dunkelkammer unter vermindertem Druck (12 mm) langsam (Badtemperatur unter 50°) destilliert; dabei gingen Spuren flüchtiger Zersetzungsprodukte in den Vorlauf und es wurde eine farblose, konstant siedende Hauptfraktion erhalten. Der in die Capillare tretende Luftstrom wurde selbstverständlich sorgfältig getrocknet, das Bromoform in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. Nach Erwärmung über den Taupunkt der Zimmer-Luft brachten wir es in ein Erlensmeyer-Kölbehen mit eingeschliffenem Stopfen, auf welchen noch eine mit Chlorcalcium gefüllte Haube gesetzt wurde. Aufbewahrung unter Lichtabschluß in gefrorenem Zustande im Eisschrank. Vor dem Abfüllen in den Gefrierpunkts-Apparat wurde wieder über den Taupunkt der Luft erwärmt. Alle 3—5 Tage mußte das Bromoform aufs neue gereinigt werden. Trotz aller Kautelen war der Gefrierpunkt der verschiedenen Präparate nicht völlig gleich; wir fanden ihn 7,8° ($\pm 0.1^\circ$).

Die Molekulargewichts-Bestimmungen wurden wegen der Lichtempfindlichkeit des Bromoforms beim Lichte einer schwachen elektrischen Lampe ausgeführt.

Die kryoskopische Konstante des Bromoforms nahmen wir im Anschluß an Ampola und Manuelli²⁾, Borgo und Amadori³⁾, Walden⁴⁾, E. Fischer und Freudenberg⁵⁾ zu 144 an.

II. Das Brom wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und destilliert.

III. Das Bleirhodanid wurde nach Halls⁶⁾ Vorschrift dargestellt und war völlig farblos⁷⁾.

IV. Apparatur: Der Apparat mit elektromagnetischem Rührwerk wurde nicht benutzt, weil der Rührer das schwere Rhodanblei nicht heben konnte und die Bromkapseln (s. u.) durch einen Glasrührer leichter zerdrückt wurden. Wir verwendeten daher einen Glasrührer mit mehreren Spiralwindungen. Verschuß der Apparatur durch Korkstopfen, welche im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet waren. Der Rührer lief in einer Glasführung und in einem über diese gezogenen, oben verschlossenen Gummischlauch. Außerdem war zur Trockenhaltung der Luft im Apparat seitlich an das Gefriergefäß ein mit Phosphorsäure-anhydrid gefüllter Ansatz angeschmolzen.

¹⁾ Feist und Garnier, Ar. 249, 458 [1911]. ²⁾ G. 25, II 91 [1895].

³⁾ R. A. I. [5] 18, I 138 [1909]. ⁴⁾ Z. a. Ch. 68, 307 [1910].

⁵⁾ B. 46, 1136 [1913]. ⁶⁾ Am. Soc. 24, 570 [1902].

⁷⁾ Die käuflichen Präparate sind leicht gelb gefärbt.

V. Einbringen des Broms: Das Brom wurde in schaumdünne Glaskügelchen eingeschmolzen und so zur Wägung gebracht. Die Herstellung derselben erforderte einige Übung und Geduld. Diese Bromkapseln wurden ins Gefriergefäß eingeworfen und unter dem Bromoform leicht mit dem Rührer zerdrückt; sie gaben nur kleine Splitter, welche das Rühren nicht störten.

VI. Bleirhodanid ist in Bromoform unlöslich: Der Gefrierpunkt von (54.98 g) Bromoform sank nach Einwurf von (2.62 g) Rhodanblei nur um 0.001°; beim Eindampfen des vom Bleirhodanid abfiltrierten Bromoforms blieb kein Rückstand von Rhodanblei. Bei einem andern Versuche stieg der Gefrierpunkt von (51.20 g) Bromoform nach Einwurf von (1.30 g) Bleirhodanid um 0.001°.

VII. Bleibromid ist in Bromoform unlöslich: Der Gefrierpunkt von (42.82 g) Bromoform sank nach Einwurf von (1.28 g) Bleibromid nur um 0.004°. Beim Eindampfen des vom Bromblei abfiltrierten Bromoform blieb kein Rückstand von Bleisalz.

VIII. Aus Bleibromid und Brom in Bromoform entsteht kein Bleitetra-bromid: Diese Feststellung haben wir für nötig gehalten, obwohl $PbBr_4$ noch nicht beschrieben und anscheinend nicht existenzfähig ist¹⁾. Der Gefrierpunkt einer Lösung von 0.3286 g Brom in 37.72 g Bromoform (Versuch 5, vergl. Tabelle!) stieg nach Einwurf von 0.8 g Bleibromid um 0.001°, blieb also gut konstant. Somit kann kein Brom unter Bildung eines unlöslichen Bleitetra-bromids aus der Lösung verschwunden sein. Da die vom Bleisalz abfiltrierte Lösung beim Eindampfen keinen Rückstand von Bleibromid hinterließ, war auch in der Lösung kein $PbBr_4$ gewesen.

IX. Aus Bleirhodanid und Rhodan in Bromoform entsteht kein Bleitetra-rhodanid: In ein Schlenksches Kölbchen²⁾ wurden rd. 75 g reines Bromoform, rd. 1 g Brom und rd. 3 g Bleirhodanid eingebracht; das Gefäß wurde mit trockenem Stickstoff gefüllt, zugeschmolzen und bis zur Entfärbung der Lösung geschüttelt. Dann wurde mit Hilfe der Schlenkschen Filtriervorrichtung²⁾ in einer trocknen Atmosphäre direkt in den Gefrierpunktsapparat filtriert. Der Gefrierpunkt dieser Rhodanlösung wurde ermittelt, dann wurden ca. 2 g Bleirhodanid eingetragen: der Gefrierpunkt fiel dadurch nur um 0.001°, blieb also gut konstant. Folglich hat die Lösung kein Rhodan aus feste Rhodanblei abgegeben. Durch einen weiteren Versuch haben wir uns überzeugt, daß auch die Lösung kein Bleitetra-

¹⁾ Vergl. Friedrich, M. 14, 519 [1893]; Classen und Zahorski, Z. a. Ch. 4, 100 [1893]; Elbs und Nübling, Z. El. Ch. 9, 778 [1903].

²⁾ B. 46, 2843 [1913].

rhodanid enthielt; sie wurde vom Bleisalz abfiltriert, dann zweimal mit Brom und rauchender Salpetersäure eingedampft, wobei kein bleihaltiger Rückstand zurückblieb.

X. Ausführung und Resultate der Molekulargewichts-Bestimmungen: Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

	Bromform eingewogen	Brom eingewogen	Normalität der Lösung	Gefrierpunktsdifferenz Bromlösung	Gefundenes Molekulargewicht von Brom (ber. 159.84)	Menge des eingebrachten Bleirhodanids	Gefrierpunktsdifferenz Bromlösung-Rhodanlösung	Gefrierpunktsdifferenz Bromform-Rhodanlösung	Gefundenes Molekulargewicht von Rhodan (ber. 116.15)
	α	β				α			
1	51.87	0.0370	0.026	-0.067	153 $\frac{1}{2}$	0.6	-0.001	-0.068	110
2	59.60	0.1962	0.119	-0.305	155 $\frac{1}{2}$	0.97	+0.005	-0.300	115
3	35.84	0.1207	0.122	-0.313	155	0.5	+0.006	-0.307	115
4	51.20	0.2918	0.206	—	—	1.30	—	-0.499	119 $\frac{1}{2}$
5	37.72	0.3286	0.314	-0.787	159 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—
6	52.66	0.5042	0.345	-0.872	158	—	—	—	—
7a	54.42	0.4194	0.278	-0.700	158 $\frac{1}{2}$	1.73	+0.037	-0.663	121 $\frac{1}{2}$
7b	»	+0.4133	0.548	—	—	+1.5	—	-1.257	127 $\frac{1}{2}$
8	40.98	0.6887	0.601	-1.503	161	—	—	—	—
9a	+32.62	1.0119	1.095	-2.715	164 $\frac{1}{2}$	3.02	+0.418	-2.297	141 $\frac{1}{2}$
9b	32.40	»	0.557	—	—	»	—	-1.279	127 $\frac{1}{2}$

Nachdem der Gefrierpunkt des Lösungsmittels bestimmt worden war, wurde eine Bromkapsel (s. o.) eingebracht und der Gefrierpunkt der Bromlösung ermittelt. Dann trugen wir überschüssiges Bleirhodanid ein und bewirkten die Umsetzung zwischen Rhodanblei und Brom unter Rühren und Kühlen.

Nach Entfärbung der Lösung, die in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde erreicht wurde, ermittelten wir den Gefrierpunkt der erhaltenen Rhodanlösung. Die Änderung des Gefrierpunktes, welche die Umsetzung mit Bleirhodanid verursachte, findet sich in der Tabelle als »Gefrierpunktsdifferenz Bromlösung-Rhodanlösung« vermerkt.

Zur Berechnung der »Normalität der Lösungen« wurde die Dichte des Bromoforms $d_{15}^{15} = 2.9045$ ¹⁾ angenommen, somit $d_4^{15} = 2.9019$; die Dichte des Broms wurde mit $d_4^{15} = 3.136$ eingesetzt.

Das »Molekulargewicht von Rhodan« ist unter der Voraussetzung berechnet, daß alles Brom mit Bleirhodanid reagiert hat (s. o.), somit für 159.84 abgewogene Gewichtsteile Brom 116.15 Gewichtsteile Rhodan in Lösung sind.

¹⁾ W. H. Perkin, Soc. 45, 533 [1884].

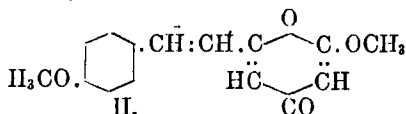
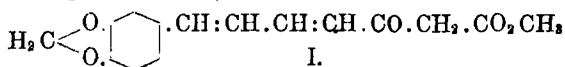
XI. Assoziation: Durch Versuch 9 wurde festgestellt, daß die zu hohen Werte fürs Molekulargewicht des Rhodans, wie sie bei größerer Konzentration gefunden werden, durch eine reversible Assoziation bedingt sind. Eine 1.095-n. Lösung gab den zu hohen Wert $141\frac{1}{2}$; diese Lösung wurde durch Verdünnen mit Bromoform 0.557-n. gemacht und gab dann den gleichen Wert $127\frac{1}{2}$ wie eine frisch bereitete Rhodanlösung fast gleicher Konzentration (Versuch 7b). Noch konzentriertere Lösungen als etwa $\frac{1}{11}$ -n. Lösungen konnten nicht untersucht werden, da dann die Tension des Broms bereits zu groß ist und Verluste an Brom eintreten.

252. W. Borsche und A. Roth: Untersuchungen über die Bestandteile der Kawawurzel, II.: Über das Kawaharz.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 30. Juli 1921.)

Wenn man die Wurzel des Kawastrauches (*Piper methysticum*) mit Alkohol auszieht, bekommt man neben zwei schön krystallisierenden Stoffen, dem Methysticin, $C_{15}H_{14}O_5$, und dem Yangonin, $C_{15}H_{14}O_4$, ein zähflüssiges, dunkelbrannes Harz, das »Kawaharz«, in einer Ausbeute von etwa 5% des Rohmaterials, das als wesentlicher Bestandteil des wertvollen Anti-gonorrhoeicums »Gonosan« technisch gewonnen wird. Methysticin ist schon vor längerer Zeit von Pomeranz als Piperinoyl-essigsäure-methylester (I.) 'kannt worden¹⁾, Yangonin von W. Borsche und Mathilde Gerhardt



als eigentümliches Anhydrid des Yangonasäure-methylesters (II.)²⁾; dagegen war die chemische Natur des Kawaharzes, als wir uns zu ihrer Erforschung vereinigten, noch vollkommen in Dunkel gehüllt. Wir waren deshalb darauf angewiesen, selbst einen geeigneten Ausgangspunkt für unsere Versuche zu finden. Auf der Suche nach einem solchen erinnerten wir uns, nachdem alle unsere Bemühungen, aus dem Harz direkt einen einheitlichen, gut definierten Stoff zu isolieren, gescheitert waren, der Tatsache, daß in Pflanzenharzen

¹⁾ M. 9, 863 [1888]. ²⁾ B. 47, 2902 [1914].