

## 152. Lothar Birckenbach und Karl Kellermann: Über Pseudohalogene (I.).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Man pflegte bekanntlich früher anzunehmen, daß die zusammengesetzten, stabilen Radikale als geschlossene Bestandteile festerer Bindung in den chemischen Stoffen enthalten und großenteils darstellbar seien<sup>1)</sup>. Es war daher ein bis auf die Zeiten von Berzelius<sup>2)</sup> zurückreichendes Bestreben der Chemiker, solche „Radikale“ — oder, wie man sie vielleicht, um dem umstrittenen Begriff „Radikal“ aus dem Wege zu gehen, sinngemäß nennen kann, „Pseudoelemente“ in freiem Zustande, losgelöst aus dem Molekülverband, darzustellen. Solches Bemühen ist vor allem in der organischen Chemie von Erfolg gekrönt gewesen, insbesondere sind es die Derivate des Triphenylmethyls, die sich seit Gombergs<sup>3)</sup> Entdeckung einer näheren Erforschung zugänglich zeigten. Die Ergebnisse haben zu einer Präzisierung der Bezeichnung Radikal durch Wieland<sup>4)</sup> geführt, der von den freien ungesättigten Komplexen fordert: atomartigen Charakter, abnorme Valenzzahl und elektrische Neutralität. Da aber der Begriff der Valenz noch strittig und überhaupt unvorstellbar ist, so halten wir es für besser, auch von einer abnormen Valenz nicht zu sprechen und vorläufig, bis zum Vorliegen eines ausreichenden experimentellen Materials, den Ausdruck Radikal zu vermeiden.

Liebig<sup>5)</sup> nennt OCN und SCN die Radikale der Cyansäure und der Schwefelblausäure; es liegt aber Grund zu der Annahme vor, daß hier von einer abnormen Valenz nicht gesprochen werden kann. Denn die Versuche von Liebig, Bjerrum und Kirschner<sup>6)</sup>, Söderbeck<sup>7)</sup> und Kerstein und Hoffmann<sup>8)</sup> haben gezeigt, daß das Rhodan Halogen-Charakter hat; man kann demnach schließen, daß die Pseudohalogene OCN, SCN, SeCN und TeCN analog den echten Halogenen nur in dimerer Form existieren; für das Rhodan ist das in der Tat von Lecher und Goebel<sup>9)</sup> erwiesen worden.

Es war uns zunächst darum zu tun, einen Einblick zu gewinnen, wie die Pseudohalogene in die Reihe der echten Halogene in Bezug auf ihre Affinitäten einzuordnen sind. Potentialmessungen würden über diese Frage den genauesten Aufschluß geben; da diese aber die Isolierung der entsprechenden Pseudohalogene voraussetzen und es uns außerdem nicht auf die letzte Genauigkeit ankam, begnügten wir uns mit der Bestimmung der Zersetzungsspannungen der entsprechenden Kaliumsalze. Nach dem Vorgange von Glaser<sup>10)</sup> wurde eine kleine Anode einer größeren Kathode gegenübergestellt, um den dem Anion zukommenden Zersetzungswert besonders ausgeprägt zu erhalten. Die Messungen wurden in wäßrigen  $n/10$ -Lösungen ausgeführt, und da für die Darstellung der Pseudohalogene alkoholische Lösungen

<sup>1)</sup> H. Kopp, „Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit“, S. 581.

<sup>2)</sup> A. 6, 173 [1833].    <sup>3)</sup> B. 33, 3156 [1906].    <sup>4)</sup> B. 48, 1098 [1915].

<sup>5)</sup> Pogg. Ann. 15, 541 [1829].

<sup>6)</sup> „Die Rhodanide des Goldes.“ Kopenhagen 1918.

<sup>7)</sup> A. 419, 217 [1919].    <sup>8)</sup> B. 57, 491 [1924].    <sup>9)</sup> B. 54, 2223 [1921].

<sup>10)</sup> Z. El. Ch. 4, 373 [1897].

in Frage kamen, außerdem in absol. Äthylalkohol. Wie aus den beigelegten Kurven ersichtlich ist, ergab sich in Bezug auf die Zersetzungsspannungen die Reihenfolge:

—	—	126.92	—	—	79.92	—	35.46	—	19.0
TeCN	SeCN	J	SCN	CN	Br	N <sub>3</sub>	Cl	OCN <sup>11)</sup>	F
153.52	105.22	—	58.05	26.02	—	42.03	—	42.02	—

wenn man noch die halogenartigen Komplexe der Cyanide und Azide einbezieht. Innerhalb der Reihe der Pseudohalogene herrscht also Periodizität (Ausnahme CN und N<sub>3</sub>), die den Molekulargewichten entspricht; die Gesamtreihe von echten und Pseudohalogenen läßt in Bezug auf die Affinitäten eine Anordnung nach den Atom- bzw. Molekulargewichten nicht zu.

Bei Kaliumfluorid, Kaliumchlorid, Kaliumbromid und Kaliumcyanat ist die Löslichkeit in absol. Alkohol zu gering, um  $n/_{10}$ -Lösungen herstellen zu können; in diesen Fällen fanden gesättigte Lösungen Anwendung. Auf die Umrechnung der gefundenen Werte auf gleiche Konzentrationen konnte verzichtet werden, da die Gültigkeit des Nernstschen Gesetzes für alkohol. Lösungen nicht feststeht. Andererseits wären die unter Annahme der Gültigkeit errechneten Korrekturen zu klein, als daß sie die Reihenfolge ändern würden.

Überraschend waren die Messungen in Alkohol insofern, als Werte gefunden wurden, die den entsprechenden Halogen- bzw. Pseudohalogenwasserstoffsäuren zukamen; das Kation kam nicht zum Ausdruck. Wir sehen vorläufig von einer Erklärung dieser Erscheinung ab, hoffen aber, noch weiteres Material beibringen zu können, das eine Deutung zuläßt.

Es war zu erwarten, daß ähnlich wie das freie Rhodan<sup>6)</sup> auch die analogen Pseudohalogene sich durch Elektrolyse würden darstellen lassen. Nach den Erfahrungen am Rhodan erschien es nicht zweckmäßig, wäßrige Lösungen zu verwenden. Auf der Suche nach einem anderen geeigneten Lösungsmittel war zunächst die Löslichkeit der zu verwendenden Salze von ausschlaggebender Bedeutung. Es wurden schließlich die Kaliumsalze benutzt und als Lösungsmittel nur die niederen Alkohole als gut geeignet befunden.

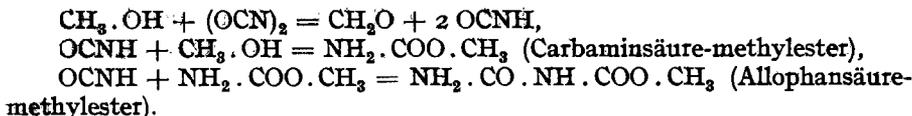
In der Tat lieferten die Versuche das Resultat, daß das freie Oxycyan, (OCN)<sub>2</sub>, auf diese Weise unter Anwendung einer fließenden Quecksilberkathode darstellbar ist. Das freie Oxycyan ließ sich zwar nicht isolieren, aber seine Lösung reagiert halogenartig, macht Jod aus Jodkalium frei und löst in methylalkoholischer Lösung Kupfer, Zink und Eisen ohne Gasentwicklung auf. Ferner zeigt sich eine erhebliche Reaktionsfähigkeit des gelösten Oxycyans auf den Methylalkohol. Dieser wird allmählich dehydriert, und in der Lösung ist bald reichlich Formaldehyd vorhanden. Die dabei entstehende Cyansäure bildet mit weiterem Methylalkohol Allophansäuremethylester<sup>12)</sup>.

Bei der Elektrolyse von Kaliumcyanat finden also folgende Vorgänge statt:

$2 \text{OCNK} = 2 \text{K} + (\text{OCN})_2$ ; Kalium wird von der Quecksilber-Kathode aufgenommen,

<sup>11)</sup> Die Einstufung des Knallsäure-Restes CNO oder (CNO)<sub>2</sub> wird demnächst nachgetragen.

<sup>12)</sup> A. W. Hofmann, B. 4, 262 [1871]. — Gattermann, A. 244, 40 [1888].



Das freie Oxycyan muß also bei dieser Reaktion als Zwischenstufe gefolgert werden. Darauf deutet außer den oben erwähnten Reaktionen der stark stechende, halogenartige Geruch der Anodenlösung hin, der neben dem des Formaldehyds deutlich wahrnehmbar ist. Abdampfen oder Ausfrieren der an Oxycyan reichen Lösung ergab eine ölige Flüssigkeit, die sehr starke Halogen-Reaktionen zeigte, deren Menge aber zu gering und deren Beständigkeit nicht ausreichend war, um sie zu analysieren. Weitere Versuche zur Reindarstellung des freien Oxycyans auch auf rein anorganischem Wege aus Silbercyanat und einem Halogen in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln bei tiefer Temperatur zeigten bereits, daß die Isolierung erreichbar sein wird.

Auf dem letztgenannten Wege ist es uns auch gelungen, das freie Selenocyan<sup>13)</sup>,  $(\text{SeCN})_2$ , rein darzustellen, und zwar als feste, kristallisierte Substanz von gelber Farbe, unangenehmem Geruch und typischen Halogeneigenschaften. Ein Schmelzpunkt ließ sich nicht bestimmen, da höhere Temperaturen als 20° zersetzend wirken. Infolgedessen erhält man auch beim Umkristallisieren ein unreineres Produkt. Molekulargewichts-Bestimmungen haben gezeigt, daß es in den benzolischen Lösungen in dimolekularer Form vorliegt, verdünnte Lösungen zeigen eine deutliche Dissoziation. Eine Lösung von  $(\text{SeCN})_2$  in Eisessig gibt mit einer Lösung von Silbernitrat in demselben Lösungsmittel einen Niederschlag, der als Silberselenocyanid identifiziert werden konnte. In Anilin erfolgt Auflösung unter Rotfärbung. Die Analysen ergeben einen Selen-Gehalt, der mit dem berechneten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Schwieriger scheinen die Verhältnisse bei der Gewinnung von Tellurocyan,  $(\text{TeCN})_2$ , zu liegen; wir hoffen indessen zur Isolierung zu gelangen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 1. Vorversuche.

Um die Frage der Darstellbarkeit der Pseudohalogene  $(\text{OCN})_2$ ,  $(\text{SeCN})_2$  und  $(\text{TeCN})_2$  auf elektrolytischem Wege im Prinzip zu entscheiden, wurden folgende Vorversuche unternommen. In ein 6 mm weites, ca. 5 cm langes, unten geschlossenes Rohr mit eingeschmolzener Platin-Zuführung wurde eine 1 cm hohe Schicht Quecksilber eingefüllt und mit einer methyl- oder äthylalkoholischen Lösung eines Pseudohalogen-Kaliumsalzes überschlachtet. In die Salzlösung wurde ein Platindraht, die Anode, eingeführt; das Quecksilber war Kathode und diente zur Aufnahme des Kaliums. Die Anwendung von Kühlung (Eis-Kochsalz-Mischung) erwies sich bei der Wärmeempfindlichkeit der Pseudohalogene als vorteilhaft. Nachdem etwa 5 Min. ein Strom von 10—20 Milliampere eingewirkt hatte, wurde die Lösung abgehebert. Die elektrolysierte Kaliumcyanat-Lösung blieb farblos, Kaliumsulfocyan-, -seleno- und -tellurocyanid-Lösungen färbten sich gelb bis braun. Wurden die Lösungen mit einem Krystall Kaliumjodid versetzt, so zeigte sich in allen Fällen eine deutliche Gelbfärbung oder Farbvertiefung, herrührend von der Bildung von freiem Jod, das mit Stärkelösung nachgewiesen wurde.

<sup>13)</sup> R. Schneider (Pogg. Ann. 129, 634 [1866]; J. pr. [2] 32, 187 [1885]) hat Sulfo- und Selenocyan nicht in Händen gehabt.

## 2. Darstellung konzentrierter Oxycyan-Lösungen.

Nachdem der Vorversuch die prinzipielle Möglichkeit der Darstellung der in Frage stehenden Pseudohalogene angedeutet hatte, wurde das Experiment in größerem Maßstabe unternommen. Das Quecksilber darf nur kleine Mengen von Kalium aufnehmen, wenn die Einwirkung des gebildeten Amalgams auf das Lösungsmittel verhindert werden soll; Wasserstoff-Entwicklungen nämlich und die Bildung von Alkoholaten ließen die Reaktion auf Kaliumjodid ausbleiben. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, die Kathode ständig zu erneuern, was durch Anwendung eines durch den Kathodenraum fallenden Quecksilberstrahls in einem besonderen Apparat erreicht wurde.

In einem H-förmigen Gefäß (siehe Zeichnung) diente der geschlossene Schenkel als Anodenraum (A), die Anode bestand aus einem Platindrahtnetz. Der andere Schenkel war unten verjüngt und offen, oben durch eine Quecksilberdichtung vor dem Eindringen

von Wasserdämpfen geschützt. Das verjüngte untere Ende ragte in ein weiteres Gefäß, auf dessen Boden sich eine Schicht Quecksilber befand, in das der Schenkel 15 mm tief eintauchte. Das Quecksilber in dem äußeren Gefäß (Z) war mit verdünnter Salzsäure überschichtet, die das bei der Elektrolyse entstandene Amalgam unter Bildung von Kaliumchlorid und Wasserstoff zersetzte. Das so von Kalium befreite Quecksilber floß dann durch einen Überlauf (B), tropfte durch eine Wassersäule (W) und gelangte in das Vorratsgefäß  $V_1$ . Aus diesem wurde es mit Hilfe der Wasserstrahl-Luftpumpe (C) in ähnlicher Weise, wie das bei der Kahlbaum-Pumpe geschieht, in ein oberes Vorratsgefäß  $V_2$  befördert und in das Trichterrohr K geleitet, von dem aus es in feinem Strahl durch den Kathodenraum (F) lief. Der negative Pol der Stromquelle war mit dem Quecksilber in K verbunden. Das Quecksilber amalgamierte sich mit dem Kalium und gelangte in das Gefäß Z, wo die Zersetzung des Amalgams durch verdünnte Salzsäure mit Nickelblechstreifen erleichtert wurde; von hier aus begann es seinen Weg

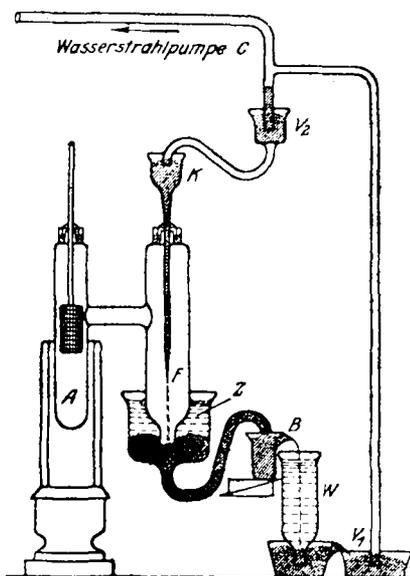


Fig. 1.

von neuem. Anode und Kathode waren mit Hilfe von Quecksilberdichtungen eingeführt. Der Anodenschmelkel wurde in einer Eis-Kochsalz-Mischung dauernd gekühlt.

In konzentrierter methylalkoholischer Kaliumcyanat-Lösung war bei 110 Volt eine Stromstärke von 1,5 Amp. zu erreichen, die aber nicht dauernd angewendet werden konnte, wenn man Gasentwicklung an dem nicht schnell genug aus dem Kathodenraum entfernten, sehr kalium-reichen Amalgam vermeiden wollte. Diese Feststellung diente vielmehr dazu, um die Leitfähigkeit der Lösung angenähert zu bestimmen, und um aus der während der Elektrolyse sich ergebenden Leitfähigkeits-Verminderung auf den Fortgang der Zersetzung schließen zu können. Mit Hilfe einer Spannungsteilung wurde der Strom so reguliert, daß er 0,1 Amp. nicht überschritt. Im Verlauf der Elektrolyse mußte die Spannung natürlich dauernd erhöht werden.

Schon nach wenigen Minuten machte eine Probe der Anodenflüssigkeit Jod aus zugefügtem Kaliumjodid frei. Die Anodenflüssigkeit blieb bis zum Schlusse farblos; die Jodreaktion wurde im Laufe der Elektrolyse immer stärker.

Bei Anwendung von konzentrierten Lösungen, und besonders dann, wenn die Temperatur in dem Elektrolyten stieg, setzten sich an der Anode und schließlich auch an den Gefäßwänden weiße, stark doppelbrechende Krystalle ab, wobei gleichzeitig die Jodreaktion bis fast zum Verschwinden abnahm. In der methylalkoholischen Lösung waren nunmehr mit Hilfe der Blaufärbung, die durch Vermischen mit Phenylhydrazin, Nitroprussidnatrium und Natronlauge entsteht, erhebliche Mengen von Formaldehyd nachweisbar. Durch Abdampfen oder Ankühlen mit Alkohol-Kohlensäure-Mischung ließen sich weitere Mengen des weißen Produktes gewinnen. Dieses wurde analysiert, und zwar nach den Methoden von Pregl, wobei wir uns der liebenswürdigen Unterstützung von Hrn. Prof. Dr. Lieb, Graz, zu erfreuen hatten, dem wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

$C_8H_6O_3N_2$ . Ber. C 30.52, H 5.33, N 23.74. Gef. (im Mittel) C 30.89, H 5.13, N 23.56.

Daraus errechnet sich ein Atomverhältnis von  $C_8H_6O_3N_2$ . Die Schmelzpunkts-Bestimmung ergab  $209^{\circ}$ . Durch Digerieren mit Ammoniak erhielten wir Biuret, das sich durch die schöne Rotviolett-färbung der stark alkalischen Lösung auf Zusatz kleiner Mengen von Kupfersalz belegen ließ.

Aus diesen Tatsachen ergab sich, daß der gewonnene Stoff der Methyl-ester der Allophansäure war.

### 3. Darstellung von Selenocyan.

Es lag nahe, Selenocyan ebenfalls elektrolytisch darzustellen. Es zeigte sich aber, daß die Lösungen in Methylalkohol nicht haltbar waren, sondern unter Abscheidung von Selen zerfielen. Die anfänglich gelbe Lösung färbte sich rot; nachdem sich das entstandene Selen abgeschieden hatte, hinterblieb eine farblose Lösung, die die Reaktion auf Kaliumjodid nicht mehr zeigte. Ein anderes indifferentes Lösungsmittel, das gleichzeitig genügende Löslichkeit für das zu elektrolysierende Salz ergab, konnte nicht aufgefunden werden; deshalb waren wir auf den rein anorganischen Weg angewiesen. Erfolg hatten wir schließlich mit der Umsetzung von Silberseleocyanid mit Jod in Äther, der über Natrium destilliert war, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff. Reine Ausgangsprodukte waren Grundbedingung für das Gelingen. Kaliumseleocyanid wird gewöhnlich so dargestellt, daß man metallisches Selen mit konzentrierter Kaliumcyanid-Lösung kocht. Dabei entsteht jedoch ein Produkt, das durch viel Kaliumcyanid verunreinigt ist. Reinigung durch Umkrystallisieren ist nicht zu erreichen, da das Produkt hierbei teilweise Zersetzung erleidet. Es wurde daher so vorgegangen, daß sorgfältig entwässerter Äthylalkohol, worin sich Kaliumcyanid nur zu einem ganz geringen Betrag löst, mit einer fein gepulverten Mischung von Kaliumcyanid und Selen versetzt und an einem vor Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Rückflußkühler etwa einen Tag lang gekocht wurde. Durch Verdunstenlassen des Alkohols im Vakuum-Exsiccator wurde Kaliumseleocyanid in rein weißer, krystallisierter Form erhalten. Eine Lösung des erhaltenen Salzes wurde mit einer wäßrigen Lösung von Silbernitrat oder, wie es sich später als vorteilhafter herausstellte, von Silberacetat versetzt, wobei Silberseleocyanid als weißer Niederschlag ausfiel, der mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Nur solche Produkte wurden weiter verarbeitet, deren Analyse eine Übereinstimmung von mindestens 0.5% ergab. Eine qualitative Prüfung auf Reinheit war die vollständige Löslichkeit des Silberseleocyanids in warmer konz. Salpetersäure. Aus der stark verdünnten salpetersauren Lösung wurde Silberchlorid mit

Salzsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit Hydrazinsulfat reduziert und das Selen als Metall gewogen<sup>14)</sup>.

AgSeCN. Ber. Ag 50.64,

Se 37.17.

Gef. „ 50.72, 50.44, 50.68, 50.64, „ 36.84, 37.17, 37.20, 37.33.

Eine Lösung von Jod in Äther, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff (einige andere organische Lösungsmittel wurden ebenfalls auf ihre Eignung geprüft, ergaben aber keine Vorteile) wurde mit einem Überschuß von Silberseleocyanoxyd versetzt und kräftig geschüttelt. Die Anwendung eines Überschusses erwies sich als notwendig, wenn die Umsetzung vollständig sein sollte; andernfalls stellte sich ein Gleichgewicht ein. Ferner ergab sich die Bedingung, Temperaturen einzuhalten, die 10° nicht überschritten, um eine vorzeitige Zersetzung zu vermeiden. Die entstehende gelbe Lösung wurde filtriert und im Vakuum eingedampft. Als Rückstand hinterließ ein krystallines, gelbes Pulver, das sich unter dem Mikroskop als einheitlich erwies.

Zur Analyse wurde eine gewogene Menge mit wenig Salpetersäure (konz.) schwach erwärmt, bis die Entwicklung von roten Dämpfen aufgehört hatte, dann mit viel Wasser verdünnt und mit Hydrazinsulfat reduziert. Das ausgeschiedene Selen wurde gewogen.

(SeCN)<sub>2</sub>. Ber. Se 75.27.

Gef. „ 74.97, 75.18, 74.96, 74.86,  $\bar{75.31}$ , 75.33 (Mittel: 75.11).

#### 4. Eigenschaften des Selenocyans.

An der Luft stehen gelassen, färbt sich die gelbe Substanz in wenig Stunden rot; auch Lösungen verderben an der Luft, es scheiden sich weiße Krystalle aus, auf deren Untersuchung wir zunächst verzichteten. Die gelben Krystalle haben typische Halogen-Eigenschaften. Feuchtes, blaues Lackmuspapier wird sofort rot gefärbt, wie bei den echten Halogenen tritt sofort Hydrolyse ein. Die Produkte dieser Hydrolyse sind aber nicht beständig, in kurzer Zeit erfolgt Selen-Abscheidung. Die Lösung in Eisessig ist einige Stunden haltbar, Lösungen dagegen in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff halten sich tagelang. In fester Form ist das Selenocyan ebenfalls lange Zeit haltbar, wenn es im Vakuum aufbewahrt wird. Die genannten Lösungen sind gelb gefärbt, wie die Krystalle selbst; in Anilin dagegen entsteht eine kräftig rot gefärbte Lösung. In einem Lösungsmittel mit Kaliumjodid versetzt, oder in fester Form mit einem Krystall Kaliumjodid verrieben, setzt es Jod in Freiheit. In Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff macht die gelbe Farbe der Lösung des Selenocyans allmählich der violetten des Jods Platz. In einer Lösung von Kaliumseleocyanoxyd in Methylalkohol sind die gelben Krystalle unzersetzt löslich. Damit klärt sich ein scheinbarer Widerspruch auf, der darin bestand, daß ursprünglich bei den Vorversuchen eine haltbare methylalkoholische Lösung erhalten worden war, während sich später zeigte, daß das reine Selenocyan sich im Methylalkohol zersetzte. Bedingung für die Haltbarkeit in Methylalkohol ist die Anwesenheit von Kaliumseleocyanoxyd.

Um die Molekulargröße des Selenocyans festzustellen, wurde anfänglich versucht, mit Hilfe der Siedemethode zum Ziel zu kommen. Es

<sup>14)</sup> Jannasch und Müller, B. 31, 2393 [1898]. — Gutbier und Rohn, Z. a. Ch. 34, 448 [1903].

zeigte sich jedoch, daß selbst bei dem niedrigen Siedepunkt des Äthers die Substanz in den Dampfraum gelangte, wo sie sich zersetzte. Bestimmungen nach der Gefriermethode in Benzol hatten folgendes Resultat:

Gewicht . . . . .	0.0563	0.1172	0.2086	0.2656
Erniedrigung . . . . .	0.082	0.168	0.297	0.377
Molekulargewicht . . . . .	198.0	201.2	202.6	203.2.

Bestimmungen in Eisessig ergaben eine Molekulargröße von ca. 170. Man könnte vermuten, daß hier eine weitergehende Dissoziation vorliegt, indessen schieden sich kurze Zeit nach der Bestimmung aus der Lösung hellgelbe Krystalle ab, die durchaus andere Eigenschaften zeigten wie das Selenocyan, in Äther unlöslich waren und einen erheblich höheren Gehalt an Selen hatten (85,08%)<sup>15)</sup>. Wir halten uns daher für berechtigt, den letzteren Bestimmungen keinen beweisenden Wert zuzuschreiben.

### 5. Apparat zur Bestimmung der Zersetzungsspannung.

In ein Reagensglas für die zu untersuchenden Lösungen von 1,2 cm Weite waren am Boden zwei Platindrähte eingeschmolzen, die sich in einer Entfernung von 3 mm gegenüberstanden. Zersetzungszelle Z. Aus den oben erwähnten Gründen waren die Elektroden verschieden groß. Zur Spannungsmessung diente ein Präzisions-Voltmeter von Siemens & Halske. Die Messung der zu den betreffenden Spannungen gehörenden Stromstärken erfolgte auf folgende Weise: Der Strom floß durch einen Stöpsel-Rheostaten R, der als Shunt für ein empfindliches Quarzfaden-Galvanometer G geschaltet war.

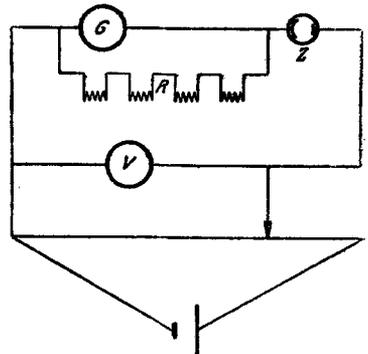


Fig. 2.

Mit dieser Anordnung war es möglich, den Widerstand der strommessenden Anordnung dem Widerstand der zu messenden Lösung anzupassen, was sich für die Ausbildung eines deutlichen Knickpunktes in der Stromspannungs-Kurve bei Überschreitung der Zersetzungsspannung als vorteilhaft erwies. Außerdem war es dadurch möglich, den vom Galvanometer (G) verursachten Spannungsabfall zu vernachlässigen.

KF in	Volt . . . . .	2.00	2.05	2.10	2.15	2.20	2.25	2.30	2.35	2.40	2.45	2.50
Wasser	Teilstriche . .	15.0	15.3	15.2	15.1	15.1	15.0	15.3	16.3	17.4	20.3	24.8
KF in	Volt . . . . .	2.55	2.60									
Wasser	Teilstriche . .	31.0	40.1									
KCl in	Volt . . . . .	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	
Wasser	Teilstriche . .	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.9	1.8	3.2		
KBr in	Volt . . . . .	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0			
Wasser	Teilstriche . .	13.1	13.2	13.3	14.0	16.3	25.7	62.4	135.0			
KJ in	Volt . . . . .	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30				
Wasser	Teilstriche . .	1.9	1.9	1.9	1.9	2.2	2.8	4.0				
KOCN in	Volt . . . . .	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3			
Wasser	Teilstriche . .	2.0	2.0	2.0	2.0	2.2	3.3	5.4	10.1			

<sup>15)</sup> Verneuil (A. ch. [6] 9, 289 [1886]) spricht von einem  $\text{Se}_3(\text{CN})_2$ , das 82.04 % Se enthält.

KSCN in Volt. . . . .	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6				
Wasser Teilstriche . . . . .	2.2	2.2	2.2	2.3	2.4	3.3	7.2				
KSeCN in Volt. . . . .	0.95	1.00	1.05	1.10	1.15	1.20	1.25	1.30			
Wasser Teilstriche . . . . .	2.4	2.4	2.4	2.4	2.8	3.2	4.3	6.7			
KTecN in Volt. . . . .	0.60	0.65	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.00		
Wasser Teilstriche . . . . .	1.4	1.6	1.8	2.2	3.0	4.0	6.0	8.2	11.2		
KN <sub>3</sub> in Volt. . . . .	1.60	1.65	1.70	1.75	1.80	1.85	1.90	1.95	2.00	2.05	2.10
Wasser Teilstriche . . . . .	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.2	2.6	3.2	4.2	5.9
KCN in Volt. . . . .	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4
Wasser Teilstriche . . . . .	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.9	1.1	1.2	1.3	1.6	1.9
KCN in Volt. . . . .	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3	2.4	
Wasser Teilstriche . . . . .	2.1	2.6	4.2	6.9	11.6	18.2	29.8	51.0	91.0	160.0	
KF in Volt . . . . .	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	1.8	2.0	2.0	2.5	2.8	3.0	3.8	6.0	9.1	13.2	17.3
KF in Volt . . . . .	1.9	2.0	2.1	2.2							
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	22.8	27.2	32.8	40.0							
KCl in Volt . . . . .	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	1.3	1.8	2.2	3.0	5.0	8.8	13.8	21.0	31.2	43.8	
KBr in Volt . . . . .	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3			
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.3	0.6	0.9	1.2	2.2	6.2	12.1	19.3			
KJ in Volt . . . . .	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8				
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.2	0.2	0.3	0.3	0.8	1.7	3.2				
KOCN in Volt . . . . .	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.7	0.9	1.0	1.0	1.0	1.1	1.2	1.8	2.3	3.2	4.3
KOCN in Volt . . . . .	2.1	2.2	2.3								
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	5.9	6.7	8.0								
KSCN in Volt . . . . .	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2				
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.2	0.6	1.8	3.2	9.2	18.6	30.1				
KSeCN in Volt . . . . .	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8					
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.1	0.2	0.8	1.9	4.6	7.6					
KTecN in Volt . . . . .	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6					
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.2	0.2	0.3	1.0	2.6	4.2					
KN <sub>3</sub> in Volt . . . . .	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4				
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.0	0.2	0.4	0.9	1.9	3.7	6.7				
KCN in Volt . . . . .	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4			
Äthylalkohol Teilstriche. . . . .	0.6	0.8	1.0	1.5	2.0	2.8	3.6	4.8			

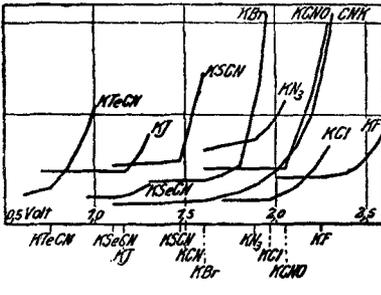


Fig. 3.

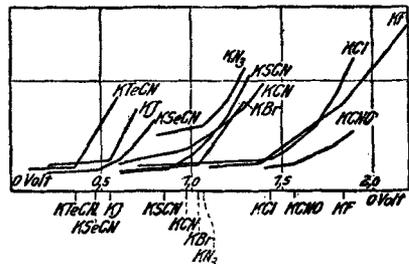


Fig. 4.

Die gefundenen Werte wurden in Koordinaten-Papier eingezeichnet, und zwar als Abszissen die angelegten Spannungen, als Ordinaten die relativen Stromstärken. Die Knickpunkte wurden, wie bei Glaser<sup>10)</sup>, durch Extra-

polation gefunden. In den oben abgebildeten Kurvenbildern sind die Verhältnisse der den einzelnen Spannungen entsprechenden Stromstärken richtig wiedergegeben; lediglich beim Kaliumazid wurde die Kurve nach oben verschoben. Die absoluten Maße der Stromstärken haben kein Interesse. Kaliumcyanid in Wasser gibt keinen scharfen Zersetzungspunkt; das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Elektrolyse Oxydation zu Cyanat stattfindet<sup>16)</sup>. In absol. Alkohol ist die Störung erheblich weniger ausgeprägt.

**153. B. M. Margosches, Ludwig Friedmann und Walter Tschörner: Zur chemischen Natur der Fette I.: Die Überjodzahl fetter Öle und ungesättigter Fettsäuren.**

[Aus d. Laborat. f. Chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]  
(Eingegangen am 2. März 1925.)

Seit geraumer Zeit bildet das Verhalten alkoholischer Jodlösungen gegen Fette den Gegenstand unserer Untersuchungen<sup>1)</sup>. In vorliegender Studie berichten wir über Versuche, deren Ziel es war, den Reaktionsverlauf nach stattgehabter Absättigung der Lückenbindung zu studieren. Die Durchführung einer solchen Studie haben wir uns bereits vor einiger Zeit in dieser Zeitschrift vorbehalten<sup>2)</sup>. Die Versuchsergebnisse beanspruchen ein allgemein-chemisches Interesse.

**Beschreibung der Versuche.**

Zu einer alkohol. Fettlösung (0.1—0.15 g Fett in 10 ccm Alkohol [99.8]) wurden 20 ccm  $n/5$ -alkohol. Jodlösung bekannten Thiosulfat-Verbrauches, hierauf 200 ccm Wasser zufließen gelassen und nach bestimmten Versuchszeiten der Jodüberschuß zurücktitriert<sup>3)</sup>; die bei der Reaktion entstehende Säure (Jodwasserstoffsäure) konnte durch Umsetzung mit Kaliumjodat, somit jodometrisch gemessen werden.

Bei den im Folgenden verzeichneten Ergebnissen der Versuchsreihen<sup>4)</sup> der Tabelle sind in der ersten Reihe (A) die Jodzahl-Werte einiger Öle und Fettsäuren aus dem Jodverbrauche wie üblich berechnet, während die in der nächsten Reihe (B) angegebenen Daten die jodometrisch ermittelten Säuremengen in Prozenten des Jodverbrauchs zum Ausdruck bringen. In der dritten Reihe (C) werden auch die den gebildeten Säuremengen entsprechenden errechneten Werte in % Jod (auf die Einwage bezogen) angeführt.

Das Verhalten der untersuchten Öle und Fettsäuren, und zwar von Olivenöl, Ricinusöl, Leinöl bzw. von Ölsäure<sup>5)</sup>, Ricinolsäure<sup>5)</sup>

<sup>16)</sup> Förster, „Elektrochemie wäßriger Lösungen,“ S. 868 [1922].

<sup>1)</sup> vergl. u. a. B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, B. 57, 996 [1924].

<sup>2)</sup> ebenda, S. 1001 (Schlußbemerkungen).

<sup>3)</sup> vergl. auch B. M. Margosches, W. Hinner und L. Friedmann, Z. Ang. 37, 334, 982 [1924].

<sup>4)</sup> Von der Wiedergabe der Versuchsreihen (einschließlich Parallelversuchen) in der gebräuchlichen Art mußte wegen Raummangels Abstand genommen werden. Bei Versuchen mit längerer Versuchsdauer (ab 30 Min.) wurde die Probe im Dunkeln stehen gelassen.

<sup>5)</sup> Kahlbaum-Präparate.