

Tribrom-3.6.8-carbazol-1.9-[oxo-3'-piperazin] (III, X = Br).

Man schüttelt 5 g der vorstehend beschriebenen Tribrom-[α -chlor-acetyl-amino]-Verbindung mit etwa 150 ccm Alkohol und 5 g festem Ätzkali bis zur Lösung — ein Vorgang, der etwa 5 Min. dauert. Dann erwärmt man mäßig auf dem Wasserbade. Dabei scheiden sich weiße Nadeln ab; sie werden abgesaugt und durch Auswaschen mit Wasser von Kaliumchlorid befreit. Der Stoff ist schwer löslich in heißem Anilin oder Nitrobenzol. Aus Nitrobenzol fast farblose Nadeln vom Schmp. 375⁰.

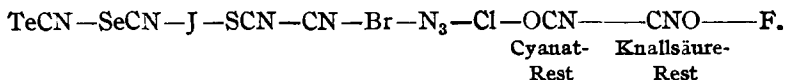
o.1244, o.1346 g Subst.: o.1532, o.1660 g AgBr.

C₁₄H₂ON₂Br₃. Ber. Br 52.24. Gef. Br 52.41, 52.48.

431. Lothar Birckenbach und Karl Kellermann:
Über Pseudohalogene (II.): 1. Der Knallsäure-Rest. 2. Das Gleichgewicht
zwischen Jod, Selenocyan und den entsprechenden Silbersalzen.
3. Polypseudohalogenide.

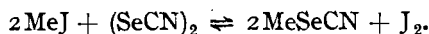
[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]
 (Eingegangen am 21. September 1925.)

1. Vor einigen Monaten stellten wir¹⁾ für die halogenartigen Komplexe: OCN, SCN, SeCN, TeCN, N₃, CN eine Spannungsreihe auf, die die Elektroaffinität dieser „Pseudohalogene“ im Vergleich zu den echten Halogenen zu erkennen erlaubt. Nun trachteten wir danach, auch die Elektroaffinität des dem Cyanat-Rest isomeren Knallsäure-Restes zu ermitteln. Die Hoffnung, ganz analog wie bei unseren früheren Messungen, die Zersetzungsspannung des Kaliumsalzes der Knallsäure, des Kaliumfulminats, bestimmen zu können, erfüllte sich nicht. Wir erhielten bei der Behandlung einer Lösung von Quecksilberfulminat mit Kalium-Amalgam ein stets mit Kaliumhydroxyd verunreinigtes Kaliumfulminat, das sich auch durch Umkrystallisieren nicht vollständig laugenfrei erhalten ließ, so daß an Stelle des Wertes für den Knallsäure-Rest immer der tiefer gelegene der Hydroxylgruppe erhalten wurde; auch ist das Arbeiten mit Kaliumfulminat infolge der ungeheuren Explosivität der Verbindung sehr erschwert. Wir bestimmten daher den Zersetzungswert für das Quecksilberfulminat und verglichen ihn mit dem des isomeren Quecksilbercyanats. Das Fulminat wurde in der üblichen Weise aus Quecksilber, Salpetersäure und Alkohol, Quecksilbercyanat aus Mercurichlorid und Silbercyanat dargestellt. Aus den Strom-Spannungskurven geht hervor, daß der Knallsäure-Rest noch etwas stärker elektronegativer ist als der Cyanat-Rest (s. u.). Es verdient hervorgehoben zu werden, daß hier kein Unterschied besteht zwischen den Zersetzungswerten in Wasser und denen in Alkohol, wie wir ihn bei den Messungen der Kaliumsalze feststellten. Die Zersetzungsspannungen für die Halogene und Pseudohalogene und ihre Elektroaffinitäten werden also durch die Reihenfolge wiedergegeben:



¹⁾ B. 58, 786 [1925].

2. Bei der Darstellung von freiem Selenocyan aus Silberseleocyanid und Jod hatten wir die Einstellung eines Gleichgewichtes beobachtet²⁾, eine Tatsache, die es ermöglichte, auch durch freies Selenocyan aus einem Jodid Jod frei zu machen gemäß der Gleichung:



Bei Anwendung von stöchiometrischen Mengen wurden ca. 86% vom Jod in Silberjodid übergeführt, während ca. 14% in der ätherischen Lösung verblieben; eine genauere Angabe der Konstanten dieses heterogenen Gleichgewichtes ist nicht zugänglich, weil merkliche Fehler durch das ungenügende Eindringen der Jodid-Lösung in die größeren Körner von Silberseleocyanid herbeigeführt werden. Wir sind auch noch auf einem anderen Wege zu einem übereinstimmenden Werte für diesen Umsatz gekommen, und zwar durch Vergleichung der Jod-Potentiale der Ausgangslösung und der Gleichgewichtslösung. Da aber die Potentiale die Exponenten für die Konzentrationen darstellen, so ist auch hier ein Maßhalten in der Angabe der Dezimalstellen für den Umsatz bei dem stöchiometrischen Gleichgewicht geboten. Vielleicht läßt sich später durch Untersuchung eines homogenen Gleichgewichtes der Wert genauer bestimmen, so daß es möglich wird, aus den Gleichgewichts-Konstanten etwas über die Affinitäten auszusagen. Immerhin gibt dieser angenäherte Wert eine befriedigende Erklärung dafür, daß es einerseits möglich ist, aus einem Selenocyanid mit Jod das freie Selenocyan darzustellen, andererseits aus einem Jodid mit freiem Selenocyan Jod frei zu machen, eine Reaktion, die wir zum Nachweis von freiem Selenocyan zur Anwendung brachten.

3. Eine der bemerkenswertesten Eigenschaften der Halogene, insbesondere derjenigen mit höherem Atomgewicht, ist die Fähigkeit, Polyhalogenide zu bilden. Wells und Penfield³⁾ haben durch Eindunsten von Halogenid-Lösungen mit der berechneten Menge Halogen wohldefinierte, kristallisierte Verbindungen erhalten; sie isolierten und beschrieben folgende Trihalogen-salze:

CsJ ₃	CsBrJ ₂	CsBr ₂ J	CsBrClJ	CsCl ₂ J	CsBr ₃	CsClBr ₂	CsCl ₂ Br
RbJ ₃	—	RbBr ₂ J	RbBrClJ	RbCl ₂ J	RbBr ₃	RbClBr ₂	RbCl ₂ Br
KJ ₃	—	KBr ₂ J	—	KCl ₂ J	—	—	—

Die Tabelle zeigt, daß mit der Schwere sowohl der Anionen als auch der Kationen die Neigung zur Polyhalogenid-Bildung wächst. Wells und Wheeler⁴⁾ konnten weiterhin feststellen, daß auch noch höhere Polyhalogenide existieren und beschrieben eine Reihe von Pentahalogeniden des Rubidiums und des Cäsiums. Jakowkin⁵⁾ erkannte, daß diese mehr oder weniger große Neigung zur Bildung von Polyhalogeniden ihre Ursache in den verschiedenen Dissoziationsdrücken der Halogene in den Verbindungen hat, und maß an einer großen Anzahl von Polyhalogeniden diese Dissoziations-Konstanten. Die Versuche von Abegg und Hamburger⁶⁾ haben alsdann erwiesen, daß die Polyhalogenverbindungen als Bodenkörper nur im Gleichgewicht mit einer bestimmten Halogen-Konzentration der überstehenden Lösung beständig sind. Es herrscht demnach ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Lösungsmittel und dem Halogenid oder einem niederen

²⁾ B. 58, 791 [1925]. ³⁾ Z. a. Ch. 1, 442 [1892]. ⁴⁾ Z. a. Ch. 2, 255 [1892].

⁵⁾ Ph. Ch. 13, 539 [1894], 20, 19 [1896]. ⁶⁾ Z. a. Ch. 50, 403 [1906].

Polyhalogenid. Der Dissoziationsgrad ist bei den leichten Alkalimetallen und bei den leichten Halogenen groß; das ist der Grund, warum eine Verbindung NaCl_3 nicht erhalten werden kann, daß dagegen auf der anderen Seite Jod und Cäsium ganz besonders leicht zu Polyhalogenverbindungen zusammentreten. Aus Gefrierpunktmessungen hat Le Blanc⁷⁾ des weiteren festgestellt, daß sich die Anzahl der erniedrigenden Moleküle in einer Kaliumjodid-Lösung durch Zugabe von Jod nicht verändert, daß also Jod angelagert wird. Aus der gleichzeitig von ihm studierten Verminderung der Leitfähigkeit der Kaliumjodid-Lösung bei Zugabe von Jod folgt, daß sich komplexe Trijod-Ionen bilden.

Das von uns isolierte und beschriebene Pseudohalogen Selenocyan steht gemäß aufgestellter Spannungsreihe (vergl. oben) dem Jod sehr nahe; man muß aller Voraussicht nach erwarten, daß es sich in bezug auf die Fähigkeit zur Bildung von Polyhalogeniden analog verhält, vielleicht das Jod in dieser Beziehung noch übertrifft. Das hat sich in der Tat bestätigen lassen. Zum Studium der Polyhalogen-Ionen wählten wir einen anderen Weg als oben genannte Forscher. Die richtige Einstellung der heterogenen Gleichgewichte zwischen einer Halogen-Lösung und einem Halogenid als Bodenkörper dauert, wie Abegg und Hamburger⁸⁾ zeigten, außerordentlich lange und ist auch dann noch meist unvollständig. Da das freie Selenocyan nur beschränkt haltbar ist, so war infolgedessen eine solche Methode nicht brauchbar. Es kam uns auch weniger darauf an, einen Bodenkörper zu erhalten, als die Existenz von komplexen Halogen- bzw. Pseudohalogen-Ionen mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen. Wir untersuchten daher ein homogenes Gleichgewicht und bedienten uns mit Erfolg der potentiometrischen Titration nach E. Müller⁹⁾. In alkoholische Lösungen von bekanntem Halogenid-Gehalt wurden steigende Mengen ätherischer Halogen-Lösung zutitriert. Die zustandekommenden Potential-Änderungen gegen eine unangreifbare Elektrode wurden in der üblichen Weise gemessen. Wir erprobten die Methode zunächst an den bekannten Polyhalogeniden und übertrugen sie dann auf die Pseudohalogene. Kaliumjodid und Kaliumselenocyanid ließen sich beide sowohl mit Jod- als auch mit Selenocyan-Lösung titrieren; an den Stellen, die einem Trihalogenid entsprechen, ändert sich das Potential sprunghaft. Es ergab sich deutlich die Existenz folgender Salze in Lösung: KJ_3 , $\text{K}(\text{SeCN})\text{J}_2$, $\text{K}(\text{SeCN})_2\text{J}$, $\text{K}(\text{SeCN})_3$.

Verneuil¹⁰⁾ beschreibt eine Verbindung von der Zusammensetzung $\text{KSe}_3\text{C}_3\text{N}_3$, die er aus wäßriger Lösung von Kaliumselenocyanid durch Behandlung mit Jod erhielt. Wir haben hier aber einen ganz anderen Körper vor uns, der sich aus wäßriger Lösung darstellen läßt, während unsere Verbindung bei Zusatz der geringsten Menge Wasser sofort zerfällt.

Noch ausgeprägter ist die Bildung solcher komplexer Ionen bei Verwendung von Cäsiumsalzen. Durch Eindunsten der titrierten Lösungen kann man die Salze auch in krystallisierter Form erhalten; um eine Analyse auszuführen, isolierten wir das Cäsiumtriselenocyanid. Dieses ist ein rotbraunes Salz, das in kurzen monoklinen Prismen krystallisiert, luftbeständig ist und sich gut analysieren läßt. In absol. Alkohol löst es sich mit gelber Farbe, mit Wasser zerfällt es.

⁷⁾ Ph. Ch. **6**, 401 [1890]. ⁸⁾ l. c.

⁹⁾ Die elektrometrische Maßanalyse, Dresden 1923. ¹⁰⁾ A. ch. [6] **9**, 289 [1886].

Die Existenz solcher Polypseudohalogenide ist eine weitere Stütze der Halogen-Natur des freien Selenocyans¹¹⁾.

Diese merkwürdige und konsequente Übereinstimmung der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Halogene und Pseudohalogene erweckt das Bedürfnis, nach einem tieferen Grund für diese Tatsache zu suchen. Das Problem der Valenz muß auf diese Untersuchungen ausgedehnt werden. In der Tat ergeben sich hier überraschende Beziehungen, die zu der Hoffnung berechtigen, auf dem Umweg über die Pseudohalogene zu Aufschlüssen elektronen-theoretischer Natur über die echten Halogene zu gelangen. Die chemischen Reaktionen werden, wie heute allgemein angenommen wird, bedingt durch die Anzahl der in der äußersten Bahn eines Atoms befindlichen Elektronen. Die Valenz drückt sich aus in der Neigung eines Atoms, soviel Elektronen aufzunehmen oder abzugeben, daß ein vollständig besetzter Ring von 8 Elektronen, eine sogenannte „Achterschale“ entsteht. Zwanglos erklärt sich damit die verschiedene Wertigkeit der einzelnen Elemente. Sauerstoff ist zweiwertig, weil der äußerste Elektronenring sechs Elektronen hat und bestrebt ist, zwei Elektronen aufzunehmen. Die Halogene sind in analoger Weise einwertig, weil die Peripherie des Atoms sieben Elektronen enthält und noch ein weiteres aufzunehmen trachtet.

Wie demnächst an anderer Stelle noch ausführlicher dargelegt werden wird, erscheint es berechtigt, die für die Atome und Atom-Ionen geltenden Betrachtungen auch auf die Atomkomplexe und die von ihnen gebildeten Ionen zu übertragen. Sprechen wir also von Pseudohalogenen, so haben wir, veranlaßt durch die auffälligen Übereinstimmungen der chemischen Reaktionen, anzunehmen, daß auch in diesem Falle ein siebenfach besetzter Ring in Tätigkeit tritt. Nun hat aber von den an dem Aufbau der Pseudohalogene beteiligten Atomen keines einen siebenfach besetzten Ring. Wie kommen wir also zu einem solchen? Da ergibt sich nun eine mit den Erfahrungstatsachen auffallend gut übereinstimmende Beziehung, wenn man von den am Aufbau eines Radikales oder Atomkomplexes beteiligten Atomen die Außen-Elektronen einfach addiert und das Vielfache von acht subtrahiert. Stickstoff hat außen fünf Elektronen, Tristickstoff nach unserer Betrachtungsweise fünfzehn ($15 = 8 + 7$). Nimmt man nun an, daß nur diejenigen Elektronen sich chemisch auswirken können, die ein Vielfaches von acht überschreiten, während die anderen sich zu unwirksamen „Achterschalen“ zusammenfinden, so kann man sich z. B. beim Azid-Rest vorstellen, daß die Gesamtheit der fünfzehn Außen-Elektronen zunächst einen Achterring bildet, der den Komplex umgibt und zusammenhält. Die übrigbleibenden sieben Elektronen bedingen den halogenartigen Charakter des Komplexes. Ohne weiteres läßt sich dieselbe Betrachtung auf die oben untersuchten Pseudohalogene übertragen. Kohlenstoff hat vier, Stickstoff fünf und Sauerstoff sechs Außen-Elektronen. Die Summe ist wieder fünfzehn. Auch hier wird also eine „Achterschale“ gebildet, der Rest von sieben Elektronen bedingt den halogenartigen Charakter des Oxycyans. Ersetzt man den Sauerstoff in dem Komplex OCN durch Schwefel, Selen oder Tellur, bildet man also die Radikale Sulfocyan (Rhodan), Selenocyan und Tellurocyan, so ist das in bezug auf die Anzahl der Außen-Elektronen ohne Bedeutung; es gelten also

¹¹⁾ An dieser Stelle sei an die wichtigen Arbeiten von Kaufmann und Mitarbeitern (B. 58, 1556 [1925]) erinnert. Den Chloriden des Rhodans analoge Misch-Halogene existieren auch bei dem Selenocyan.

die gleichen Betrachtungen, von diesen Komplexen ist halogenartige Reaktion zu erwarten; wir erkennen, daß dem Namen Pseudohalogen nicht nur eine formale Bedeutung, sondern eine tiefe innere Berechtigung innewohnt. Diese Tatsachen führen zu dem Schluß, daß die Bildung eines einheitlich wirkenden Komplexes bedingt ist durch die Möglichkeit, aus den Außen-Elektronen der am Aufbau des Komplexes beteiligten Atome eine oder mehrere „Achterschalen“ zu bilden. Die übrigbleibenden Elektronen sind maßgebend für die Wertigkeit des Komplexes. Inwieweit die Betrachtungen sich auf andere zusammengesetzte Ionen übertragen lassen, wird demnächst gezeigt werden.

Beschreibung der Versuche.

1. Zur Bestimmung der Zersetzungsspannungen der Quecksilbersalze wurde der früher beschriebene Apparat¹²⁾ abgeändert; als Kathode diente jetzt eine breite Quecksilber-Fläche, als Anode ein kurzes Ende eines Platindrahtes, das in ein Glasrohr eingeschmolzen war und von oben in die Lösung eingeführt wurde. Die übrige Anordnung blieb dieselbe, die Lösungen waren gesättigt. Die erhaltenen Werte sind der beistehenden Kurve zu entnehmen (vergl. Fig. 1).

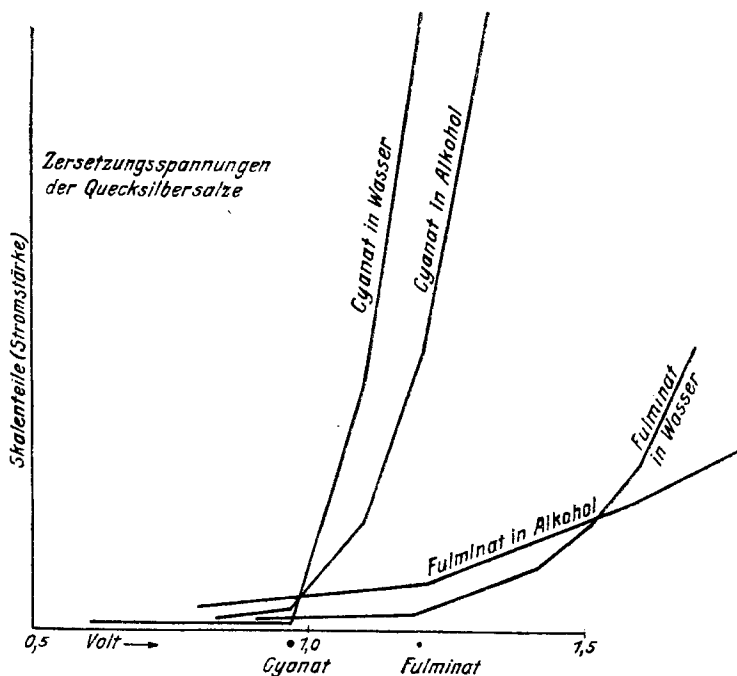


Fig. 1.

2. Um die schnelle und richtige Einstellung des Gleichgewichtes zu fördern, wurde die Anwendung eines möglichst feinkörnigen Silber-selenocyanids angestrebt; es wurde dargestellt durch Umsetzen von Kalium-

¹²⁾ l. c., S. 792.

selenocyanid mit einer sehr verdünnten, ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung. Stöchiometrische Mengen von Silberselenocyanid und Jod (je 0.002 Mol.) wurden mit 100 ccm absol. Äther geschüttelt; die Lösung wurde filtriert und der Bodenkörper mit Äther nachgewaschen. Sowohl in der Lösung als auch im Bodenkörper bestimmten wir das Selen, zur Kontrolle gelegentlich auch das Jod: Die Lösung wurde sofort mit verd. Salzsäure versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Selen schied sich aus, der Äther verdampfte. Die Selen-Ausfällung wurde schließlich mit Hydrazinsulfat vervollständig. Der Bodenkörper wurde mit konz. Salpetersäure zersetzt und Silber mit Salzsäure gefällt. Aus dem Filtrat wurde Selen durch Hydrazinsulfat abgeschieden. Das Verhältnis der Selen-Mengen gibt ein direktes Maß für den Umsatz. Als Mittel aus einer Reihe von Analysen wurde das Verhältnis zu 14:86 bestimmt.

Angew. AgSeCN	Se (angew.)	Se (gef.)	%	Se (Rückstand)	%	Jod (angew.)	Jod (gef.)	%
0.4273	0.1587	0.1372	86.5	0.0215	13.6	—	—	—
0.4266	0.1585	0.1366	86.2	—	—	0.2536	0.2117	85.8
0.4269	0.1586	0.1383	87.3	—	—	—	—	—
0.4264	0.1584	0.1355	85.6	—	—	—	—	—
0.4262	0.1583	0.1367	86.4	—	—	—	—	—

3. Die Absicht, freies Selenocyan zur potentiometrischen Titration zu verwenden, fordert ein anderes Lösungsmittel als Wasser und Alkohol, die Selenocyan zu schnell zersetzen. Unter den verschiedenen Möglichkeiten wurde schließlich Äther als geeignetstes Lösungsmittel ausgewählt. Die Selenocyan-Lösung war $n/10$; die gleiche Konzentration hatte eine Jodlösung, die wir gebrauchten, um die Durchführbarkeit der Titration an dem bekannten Kaliumtrijodid zu prüfen. Die Halogenkaliumsalze wurden in absol. Alkohol gelöst, dem einige Kubikzentimeter Äther beigelegt waren; während nämlich freies Selenocyan bei Zugabe zu einer alkoholischen Lösung wenig haltbar ist, bleibt es doch längere Zeit unverändert, wenn die Lösung von vornherein etwas Äther enthält. Die Halogenid-Lösungen waren $n/10$, oder, wenn sich nicht soviel in absol. Alkohol löste, gesättigt. Bei den gesättigten Lösungen wurde folgende bemerkenswerte Beobachtung gemacht: während der Zusatz von reinem Äther eine sofortige Abscheidung des Halogenids, z. B. des CsJ, bewirkte, blieb bei Zusatz von ätherischer Jodlösung alles in Lösung. Eine mit reinem Äther bewirkte Ausfällung konnte durch Zusatz von Jod zu dem Lösungsgemisch wieder in Lösung gebracht werden. Das zeigt, daß umgekehrt wie bei den wäßrigen Lösungen die Polyhalogenide in Alkohol leichter löslich sind als die normalen Halogenide. Diese Tatsache war für die Titration um deswillen wichtig, weil die Auscheidung eines Bodenkörpers die Potentialmessung gestört hätte.

Um ätherische Lösungen genau titrieren zu können, waren die üblichen Büretten nicht verwendbar, da der Äther durch die besten Glasschliffe hindurchdiffundiert und Gummi vom Äther und von dem gelösten Halogen angegriffen wird. Es wurde daher eine Bürette zu einer Spitze ausgezogen und der Ausfluß durch Absperrung des oberen Luftzutritts geregelt. Neben der eigentlichen Meßbürette (vergl. Fig. 2), die die zu titrierende Lösung enthielt, war eine zweite parallel dazu angebracht, und beide waren oben durch ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr miteinander verbunden (siehe Zeichnung). In der zweiten Bürette war ein Luftvolumen durch Wasser

abgesperrt, welches mit Äther überschichtet war, um ein Verdunsten der ätherischen Lösung aus der ersten Bürette zu verhindern und Konzentrationsänderungen nach Möglichkeit auszuschließen. Das untere Ende der zweiten

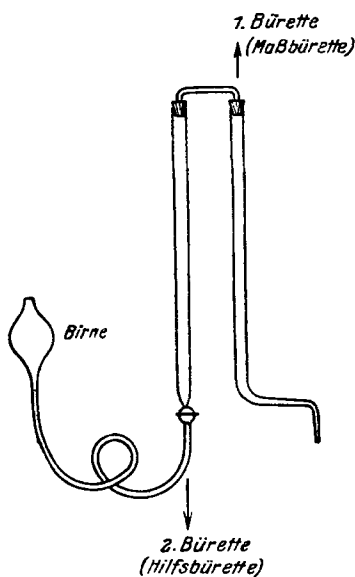


Fig. 2.

zweite Bürette vollständig gefüllt wurde; nachdem die Spitze der ersten in die Vorratslösung eingetaucht war, wurde die Birne gesenkt, die Lösung hoch gesaugt. Nach genügender Füllung wurde durch Heben und Senken der richtige Stand eingestellt und der untere Hahn der zweiten Bürette geschlossen. Nunmehr konnte die Einrichtung an den für die Titration erforderlichen Platz gebracht werden.

Als Reaktionsgefäß diente ein schweres Standglas, das oben durch einen vierfach durchbohrten Kork verschlossen war. Durch die mittlere Bohrung ging der Rührer, der durch einen Elektromotor angetrieben wurde, durch die zweite die Spitze der Bürette, in der dritten steckte die Platinanode, die vierte enthielt den Heber der Vergleichs-Elektrode.

Die Wahl der Vergleichs-Elektrode für die alkoholische und ätherische Lösung machte anfangs Schwierigkeiten. Schließlich bewährte sich folgende Einrichtung. Eine $n/10$ -Kaliumjodid-Lösung in absol. Alkohol wurde mit Silberjodid gesättigt; mit dieser Lösung und einem galvanisch schwach jodierten Silberdraht wurde eine Normal-Elektrode hergestellt; Silberjodid war dabei stets als Bodenkörper vorhanden. Die Konstanz dieser Anordnung wurde so geprüft, daß zwei gleichartig gebaute Normal-Elektroden gegeneinander geschaltet wurden in Serie mit dem Weston-Normalelement. Die Potentialdifferenz der gesamten Anordnung wurde während eines ganzen Tages von Zeit zu Zeit gemessen. Die Schwankungen waren geringer als 0.1 Millivolt. Die Anordnung kann also als Normal-Elektrode für alkoholische und ätherische Lösungen empfohlen werden. Das in die Reaktionsflüssigkeit eintauchende Ende des Hebers wurde, um die Diffusion

der Kaliumjodid-Lösung in das Reaktionsgefäß zu erschweren, zu einem Rohr von 0.5 mm Weite ausgezogen und in mehrfachen Windungen auf- und abwärts gebogen.

Als Gefällsdraht zur Einstellung der Kompensationsspannung diente eine Kohlrausch-Walze, die über einen Akkumulator kurz geschlossen war. Die Stromquelle wurde vor jeder Messung mindestens 1 Stde. angeschaltet, um den Spannungsabfall während der Messung möglichst gering zu halten. Aus dem gleichen Grunde wurde ein Akkumulator von großer Kapazität — 100 Amp.-Std. — benutzt.

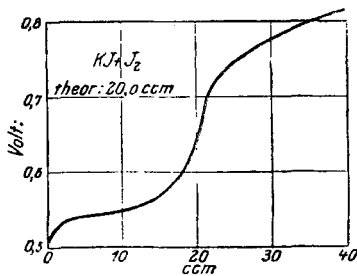


Fig. 3.

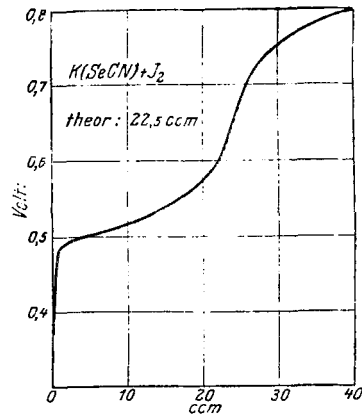
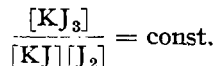


Fig. 4.

Die alkoholischen und ätherischen Lösungen haben einen erheblichen inneren Widerstand; als Null-Instrument konnte daher keines der üblichen Galvanometer benutzt werden; auch das Capillar-Elektrometer ist für diesen Zweck zu unempfindlich. Aus diesem Grunde wurde ein Spiegel-Galvanometer mit Fernrohr-Ablesung verwendet. Dabei mußte natürlich auf die Isolation der Leitungen besondere Rücksicht genommen werden. Um die Differenzen auszuschalten, die durch die Verschiebung des Nullpunktes infolge von Thermostromen fremden Ursprungs entstehen, wurde das Meßinstrument wie ein Capillar-Elektrometer kurz geschlossen und der Nullpunkt vor jeder Messung kontrolliert bzw. neu eingestellt¹³⁾.

Vor und nach jeder Messung wurde eine Vergleichsbestimmung mit dem Weston-Normal-Element gemacht, um die an der Kohlrausch-Walze abgelesenen Skalenteile in Volt umrechnen zu können.

Wie die Figuren zeigen (vergl. Fig. 3—6), liegen an den Stellen, wo einem vorgelegten Jod- oder Selenocyan-Ion ein zutitriertes Jod- oder Selenocyan-Molekül entspricht, deutliche Knicke. Diese sind nicht so scharf, wie wir sie bei den potentiometrischen Titrationen wäßriger Lösungen zu sehen gewohnt sind; das ist selbstverständlich, weil Kaliumtrijodid stets merklich in Kaliumjodid und Jod dissoziiert ist. In der Massenwirkungsgleichung:



¹³⁾ Bei der Einrichtung der Apparatur stand uns Hr. Prof. Dr. Valentiner, Clausthal, hilfreich zur Seite, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

nimmt KJ durch das zutitrierte Jod allmählich ab, KJ_3 nimmt zu, infolgedessen muß auch die Jod-Konzentration allmählich zunehmen. Auch wenn die Jodmenge größer ist, als zur Bildung von Kaliumtrijodid erforderlich ist, wird mit Gleichgewichten zu rechnen sein, die der Dissoziation höherer Polyjodide wie KJ_5 , KJ_7 und KJ_9 entsprechen. Denn selbst bei Konzentrationen, die die für die Bildung von KJ_9 benötigte weit übersteigen, ist das Potential gegenüber einem reinen Jod-Potential deutlich herabgesetzt. In günstigen Fällen, besonders mit Cäsiumsalzen, ließen sich Knicke bei allen Zusammensetzungen von der Formel $CsJ_{(2n+1)}$ bis etwa $n = 9$; also CsJ_{19} , verfolgen. Allerdings fallen dann die Unregelmäßigkeiten der Änderungen der Potentialdifferenzen in die Fehlergrenzen der Methode, die für diesen Zweck noch verfeinert werden muß. Die Titrationskurven mit Selenocyan zeigen an den theoretischen Stellen einen deutlichen Knick, dann aber einen sehr langsamen Anstieg. Das liegt wahrscheinlich daran, daß sich Gleichgewichte mit höheren Polyselenocyaniden ausbilden, was mit der Stellung des Selenocyan in der Spannungsreihe in Einklang steht. Wegen der im Vergleich zum Jod noch geringeren Elektronegativität läßt sich eine größere Neigung zur Polyhalogenid-Bildung erwarten.

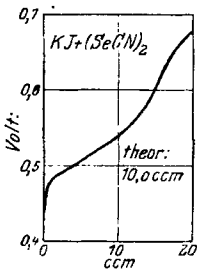


Fig. 5.

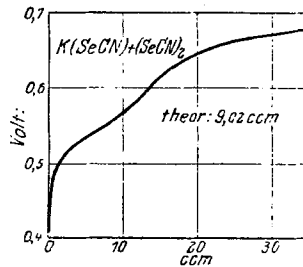


Fig. 6.

Zur Gewinnung eines krystallisierten Produktes wurde eine mit ätherischer Selenocyan-Lösung titrierte alkoholische Cäsiumselenocyanid-Lösung in dem Exsiccator über Chlorcalcium stehen gelassen. Dabei verdunstete zunächst der Alkohol, der vom Chlorcalcium aufgenommen wurde. Aus dem Lösungsmittel-Gemisch, das immer reicher an Äther wurde, krystallisierte Cäsiumtriselenocyanid aus in monoklinen, rotbraunen, kurzen Prismen. Das Salz wurde mit Äther gewaschen und getrocknet. Zur Analyse wurde eine gewogene Probe mit wenig Salpetersäure gelöst, aus der verd. Lösung das Selen mit Hydrazinsulfat ausgefällt und gewogen. Das Filtrat wurde eingedampft, zur Entfernung der Hydrazinsalze gegläht, der verbleibende Rückstand mit Schwefelsäure abgeraucht und das Cäsium als Cs_2SO_4 gewogen. Mit zwei weiteren Proben wurden Elementaranalysen nach Pregl ausgeführt, die eine diente zur Stickstoff-, die andere zur Kohlenstoff-Bestimmung. Es ergaben sich folgende Werte:

	Cäsium	Selen	Kohlenstoff	Stickstoff	Summe
Gef.	29.0 %	53.2 %	8.1 %	9.8 %	101.0 %
Ber.	29.6 %	53.0 %	8.0 %	9.4 %	100.0 %

Die Potentialmessung zur Bestimmung des Gleichgewichts $2AgSeCN + J_2 \rightleftharpoons 2AgJ + (SeCN)_2$, hatte folgendes Resultat: Die ursprüngliche

Jodlösung zeigte gegen die Normal-Elektrode eine Potentialdifferenz von 0.982 Volt; angewendet wurden 20 ccm $n/_{10}$ -Jodlösung. Nach Eintragung der berechneten Menge Silberseleocyanid — 0.426 g AgSeCN — stellte sich nach kräftigem Rühren das Potential auf 0.890 Volt ein; der Potential-sprung betrug also 0.092 Volt. Nun gilt, wie in anderem Zusammenhang demnächst gezeigt werden wird, für diese verdünnten Lösungen das Nernst-sche Gesetz, und zwar ist die Potentialdifferenz proportional dem Loga-rythmus des Quadrates vom Verhältnis der Konzentrationen. Für eine Zehnerpotenz fällt oder steigt das Potential um 0.116 Volt. Es gilt also die Gleichung:

$$\Delta = 0.058 \log \frac{c_2^2}{c_1^2} = 0.116 \log \frac{c_2}{c_1}$$

Setzen wir den bei unserem Versuch erhaltenen Wert für die Potential-änderung ein, so ergibt sich:

$$-0.092 = 0.116 \log \frac{c_2}{c_1}$$

$$\frac{c_2}{c_1} = 0.16.$$

Das Verhältnis der Gleichgewichtskonzentration zur ursprünglichen ist demnach 16:100. Dieser Wert führt zu einem Jod-Umsatz von 84 %, steht also mit dem aus der chemischen Analyse erhaltenen in befriedigender Über-einstimmung.

**432. A. Zinke, R. Springer und A. Schmid:
Untersuchungen über Perylen und seine Derivate (XI).¹⁾**

[Aus d. Organ.-chem. techn. Institut d. Techn. Hochschule Graz.]

(Eingegangen am 18. September 1925.)

Die bisher dargestellten Halogen-perylene werden, wie schon früher erwähnt, durch Behandeln mit heißer konz. Schwefelsäure unter Abspaltung von Halogenwasserstoff verseift und oxydiert²⁾. Das hierbei aus dem 3.10-Dibrom-perylen³⁾ entstehende Produkt ließ sich leicht mit dem schon von Zinke und Unterkreuter⁴⁾ beschriebenen 3.10-Perylen-chinon (I)⁵⁾ identifizieren. Zur Feststellung der Natur der aus den 4.10-Di-halogen-perylenen entstehenden Verbindung mußten hingegen erst einige Schwierigkeiten überwunden werden.

Man kann auch hier erwarten, daß sich, analog wie beim 3.10-Dibrom-perylen, aus den 4.10-Dihalogen-perylenen ein Perylenchinon (II) bildet, in dem natürlich die Carbonyle die Stellen 4 und 10 einnehmen müssen. Die Ergebnisse nachstehend beschriebener Versuche haben diese Vermutung mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt.

In kalter konz. Schwefelsäure sind die 4.10-Dihalogen-perylene nur sehr langsam mit violetter Farbe löslich. Beim Erwärmen bilden sich aber schon

¹⁾ I.—X. Mitt.: F. Hansgirk und A. Zinke, M. 40, 403 [1919]; A. Zinke und Mitarbeiter, M. 40, 405 [1919], 43, 125 [1922], 44, 365, 379 [1923], 45, 231 [1924], B. 58, 323, 330, 799, 2222 [1925].

²⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, B. 58, 325, 330 [1925]. ³⁾ B. 58, 328 [1925].

⁴⁾ M. 40, 408 [1919]. ⁵⁾ A. Zinke und Mitarbeiter, M. 44, 366, 379 [1923].