

Übereinstimmung damit ist dann aber weiter zu erwarten, daß, wie bereits bekannt, Antimon-Salze viel schwächer katalytisch wirken werden, weil fertig gebildetes Antimonsulfid von schwefliger Säure viel langsamer angegriffen wird. Um so vollkommener muß es dann aber auch ausgeschieden werden. Alle diese Dinge können einstweilen durch keine andere Ansicht in so einfacher Weise erklärt werden.

Essen-Stadtwald, 6. Juli 1934.

**280. Lothar Birckenbach und Josef Goubeau: 1) Über die Reaktion von Metallsalzen mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen; 2) Über Zusammenhänge zwischen Bindungs-Charakter und Reaktionsfähigkeit (XXVII. Mitteil.<sup>1)</sup> zur Kenntnis der Pseudo-halogene).**

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]  
(Eingegangen am 19. Juli 1934.)

1) Die früher mittels Silbersalzen und Jod in den Medien Benzol<sup>2)</sup> und Cyclohexen<sup>3)</sup> erzielten Substitutionen bzw. Anlagerungen hatten erkennen lassen, daß diese Umsetzungen einheitlich über die Jod-Mischhalogene vonstatten gehen. Neben den Silbersalzen waren es dann nur noch die Salze des Quecksilbers<sup>4)</sup>, Goldes und in geringem Maße des Kupfers, die mit Jod in Benzol in analoger Weise reagierten<sup>5)</sup> — ihr Verhalten mit Cyclohexen ist im folgenden angegeben. Weiterhin ließen sich wiederum nur mittels der Sulfate dieser Metalle — ausgenommen Kupfersulfat — und Jod in konz. Schwefelsäure Anlagerungen bzw. Umsetzungen erreichen<sup>6)</sup>.

Erscheint durch die bisherigen Resultate die Sonderstellung der Salze von Silber, Gold, Quecksilber und Kupfer und der Charakter ihrer Reaktionen gegenüber Jod in Benzol und konz. Schwefelsäure grundsätzlich geklärt, so standen noch einzelne Versuche gegenüber Cyclohexen aus, die für das Ziel der Zusammenfassung des Gebietes unentbehrlich waren.

Umsetzung von Quecksilber-<sup>7)</sup>, Kupfer- und Gold-Salzen mit Jod in Cyclohexen (Äthylen).

Früher war es uns wider Erwarten nicht gelungen, bei der Jod-Umsetzung des Silbernitrats in Cyclohexen, das Jod-nitrat-Anlagerungsprodukt zu isolieren<sup>3)</sup>. Wir zogen damals in Ermangelung einer besseren Erklärung den Schluß, dem Cyclohexan-Ring gehe die Fähigkeit zur Bindung der NO<sub>3</sub>-Gruppe ab.

<sup>1)</sup> XXIV. Mitteil.: B. **67**, 917 [1934]; XXV. u. XXVI. Mitteil.: A. **512**, 38, 46 [1934].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. **65**, 395 [1932].

<sup>3)</sup> Birckenbach, Goubeau u. Berninger, B. **65**, 1339 [1932].

<sup>4)</sup> Die Behandlung der Quecksilbersalze mit Jod in Gegenwart von Cyclohexen hatte vordem schon Brunel, Ann. Chim. Phys. [8] **6**, 229 [1905], zu den Anlagerungsprodukten von Jod-Misch-halogenen an Cyclohexen geführt.

<sup>5)</sup> Birckenbach u. Goubeau, B. **66**, 1280 [1933].

<sup>6)</sup> Birckenbach, Goubeau u. Krall, B. **67**, 917 [1934].

<sup>7)</sup> vgl. hierzu die schon häufig zitierte Arbeit von Brunel (l. c.).

Zur Nachprüfung dieser Meinung setzten wir Quecksilbernitrat mit Jod zunächst in Gegenwart von Äthylen um, das wir schon früher zur Fixierung mit Erfolg benützt hatten<sup>8)</sup>, und da wir dabei in glatt verlaufender Reaktion [1-Jod-äthyl]-nitrat erhielten, griffen wir auf Cyclohexen zurück und gelangten zum [1-Jod-cyclohexyl]-nitrat. Dieses Ergebnis lehrte, die geäußerte Erklärung entkräftend, daß das Versagen im Falle des Silbernitrats bei diesem selbst zu suchen ist.

Zur weiteren Aufklärung wurden die Umsetzungs-Geschwindigkeiten von Silber- und Quecksilbernitrat mit Äthyljodid ermittelt. Dabei erzielten wir mit Quecksilbernitrat bequem 100% Umsetzung, während sich Silbernitrat, trotz anfänglich größerer Reaktionsgeschwindigkeit, mit nicht mehr als 30% umsetzte. Durch weitergetriebenes Pulverisieren des Silbernitrats bis zur Staub-Feinheit gelang die Steigerung des Äthyljodid-Umsatzes im günstigsten Fall auf 70%. Von diesem hochfeinen Silbernitrat ausgehend, gelang nun auch die Umsetzung in Gegenwart von Cyclohexen mit guter Ausbeute an [1-Jod-cyclohexyl]-nitrat. Der frühere Mißerfolg, sowie das Nicht-Reagieren des Silbernitrats bis auf 100%, findet die wahrscheinlichste Erklärung in Silbernitrat umhüllendem -jodid<sup>9)</sup>.

Auch die Versuche mit Kupfer(I)- und Gold(I)-chlorid hatten Erfolg und führten in guter Ausbeute zu 1-Chlor-2-jod-cyclohexan.

#### Umsetzung von Cadmium-, Thallium- und Bleisalzen mit Jod in Cyclohexen.

Da diese Salze mit Jod in Benzol<sup>15)</sup> und in konz. Schwefelsäure<sup>6)</sup> Reaktionen nicht hervorzubringen vermochten, konnte gefolgert werden, daß sie sich auch in Gegenwart von Cyclohexen nicht umsetzen würden, wenn anders hier nicht Ausnahmen vorlägen. Als wir die Ansätze dieser Salze nach 1-2 Monaten untersuchten, zeigte sich, daß ein Reaktionsprodukt des Jods mit Cyclohexen, 1.2-Dijod-cyclohexan, entstanden war. Daneben konnten manchmal, besonders bei Verwendung der Chloride, die Misch-halogen-Anlagerungsprodukte an Cyclohexen in geringer Ausbeute isoliert werden.

Früher<sup>3)</sup> hatten wir festgestellt, daß Cyclohexen kaum Jod verbraucht; dies entsprach den sehr verd. Lösungen von Cyclohexen und Jod in Äther, die wir benutzt hatten. Die Verwendung konz. Lösungen (Cyclohexen: Äther = 1:1) lehrte uns jetzt einen meßbaren Verbrauch des Cyclohexens an Jod. Die erhaltenen, ätherischen 1.2-Dijod-cyclohexan-Lösungen, stets gefärbt durch Jod — es liegt voraussichtlich ein Gleichgewicht vor — gaben beim Einengen vermehrt Jod ab, und beim Destillieren, auch im Vakuum, trat, neben teilweiser Verharzung, Spaltung in Jod und Cyclohexen ein, die sich in der Vorlage teilweise wieder zu 1.2-Dijod-cyclohexan vereinigten, so daß einfache Entfernung durch Destillation nicht möglich ist.

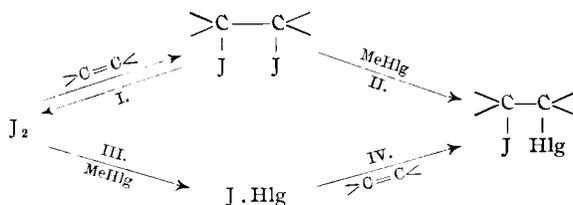
#### Der Reaktions-Mechanismus.

Durch den Nachweis des 1.2-Dijod-cyclohexans ist man gezwungen, einen zweiten Reaktionsweg zum 1-Jod-2-pseudohalogen-cyclohexan (-äthan) in Betracht zu ziehen, den nämlich, daß ein Jodatom des Dijodids sich gegen das Anion eines Metallsalzes auswechselt, ein Vorgang, der in den Reaktionen

<sup>8)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. **62**, 2261 [1929].

<sup>9)</sup> Wie früher vermerkt und erklärt, gelingt hingegen die Umsetzung in Benzol mit Jod und grob gepulvertem Silbernitrat quantitativ; vergl. B. **66**, 1283 [1933].

der Jodalkyle mit Metallsalzen vielfach Beispiele besitzt. Sonach kann für die Umsetzung von Jod mit Metallsalzen in Cyclohexen das folgende Schema aufgestellt werden:



Hg = negativ einwertiger Rest (Pseudohalogen); Me = einwertiges Metall.

Für jede der im Schema erscheinenden Einzelreaktionen lassen sich typische Beispiele anführen. Zu I: Anlagerung von Jod an Äthylen und an Allylalkohol zu 1.2-Dijod-äthan bzw. Dijod-propylalkohol<sup>10)</sup>, wobei es sich, wie oben berücksichtigt, um ein Gleichgewicht handelt<sup>11)</sup>. Zu II: Umsetzungen von 1.2-Dijod-äthan mit Quecksilberchlorid<sup>12)</sup>, -nitrat und Silberbutyrat zu 1-Chlor-2-jod-äthan, bzw. [1-Jod-äthyl]-nitrat, bzw. -butyrat (Versuchs-Teil). Zu III: Herstellung der Hüblschen Lösung aus Quecksilberchlorid und Jod<sup>13)</sup>, Bildung von Jod-oxycyan<sup>14)</sup> und Jod-azid<sup>15)</sup>. Zu IV: Anlagerung von Halogenen und Misch-halogenen an Olefine, wofür die Nennung von Beispielen sich erübrigt.

Für den Reaktionsverlauf über III und IV haben wir früher den Beweis selbst erbracht mit Darstellung des freien Jod-oxycyans und dessen Anlagerung an Cyclohexen<sup>16)</sup> und mit der Herstellung einer tiefgekühlten Lösung von Jod-acetat und dessen nachfolgender Fixierung an Cyclohexen<sup>3)</sup>. Die Möglichkeit des Reaktionsverlaufes über I und II tritt in der eben festgestellten Anlagerung von Jod an Cyclohexen und besonders in den von Maumené (l. c.) und uns erzielten Umsetzungen von 1.2-Dijod-äthan mit Quecksilbernitrat, -chlorid und Silberbutyrat zutage. Da es sich jedoch bei der Reaktion I um ein Gleichgewicht handelt, so besteht für den Ablauf der Reaktion II immerhin die Möglichkeit, daß sie gar nicht durch Wechselwirkung des gebundenen Jodatoms mit dem Anion des Metallsalzes erfolgt, sondern daß sie im Sinne der Reaktionsfolge I, III, IV abläuft. Für den Verlauf der Reaktion in solcher Weise spricht z. B. die ganz verschiedenen rasche Umsetzung der beiden Jodatome im 1.2-Dijod-äthan bzw. -cyclohexan. Das 1. Jodatome setzte sich sehr willig innerhalb kurzer Zeit um, in unterschiedlichem Maße natürlich je nach Art des Metallsalzes, wohingegen das 2. nur mit Metallsalzen von großer Umsatz-Bereitschaft in der 20- und mehrfachen Zeit eine merkliche Reaktion erkennen ließ und die quantitative Umsetzung erst beim Erwärmen erzielt werden konnte<sup>12)</sup>. Zum Vergleich sei folgende

<sup>10)</sup> F. G. Caughley u. P. W. Robertson, Journ. chem. Soc. London **1933**, 1323.

<sup>11)</sup> A. Slator, Journ. chem. Soc. London **85**, 1697 [1904].

<sup>12)</sup> Maumené, Jahresber. Fortschr. Chem. **1869**, 345.

<sup>13)</sup> Ephraim, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **8**, 254 [1895].

<sup>14)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. **63**, 2544 [1930].

<sup>15)</sup> Hantzsch, B. **33**, 522 [1900].

<sup>16)</sup> Birckenbach u. Linhard, B. **64**, 961 [1931].

Beobachtung zwischengeschaltet: Es zeigte sich die Reaktionsgeschwindigkeit des 1. Jodatoms des 1.2-Dijod-äthans in Gegenüberstellung zum Jod des Äthyljodids, bei Umsetzungen mit dem gleichen Metallsalz, stets um ein mehrfaches größer. Man kann für dieses vielmals raschere Reagieren als wahrscheinlich gelten lassen, daß es sich nicht um Unterschiede der Haftfestigkeit des Jods, sondern um zwei verschiedene Austausch-Prozesse handelt, im Falle des 1.2-Dijod-äthans um die Umsetzung in der Reaktionsfolge I, III, IV, im Falle des Äthyljodids u. a. um die direkte Auswechslung des Jods gegen das Anion des Metallsalzes.

Im weiteren Verfolg verglichen wir die Reaktionsgeschwindigkeiten von Silber- und Quecksilbernitrat, zum ersten gegenüber Äthyljodid, zum zweiten gegenüber 1.2-Dijod-cyclohexan (Cyclohexen + Jod). Erfolgt im 2. Fall der Umsatz über I, II, also durch direkte Wechselwirkung nach dem Vorbild Äthyljodid, so ist ein annähernd gleiches Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Salze beide Male zu erwarten. Das war nicht der Fall. Es reagierte Silbernitrat mit Äthyljodid 2—3-mal rascher als Quecksilbernitrat, wohingegen 1.2-Dijod-cyclohexan sich rascher mit Quecksilbernitrat umsetzte. Dieses inverse Verhalten der beiden Salze verweist aufs neue auf einen verschiedenartigen Reaktions-Mechanismus in den beiden Systemen.

Wir verhehlen uns allerdings nicht, daß diesen Argumenten angesichts der schon innerhalb der einzelnen Jodalkyle auftretenden Unterschiede der Reaktionsfähigkeit, kein allzu großes Gewicht beizulegen ist, und werden als entscheidende Versuche die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Teilreaktionen in Angriff nehmen.

Es wird schließlich immer für die Art des Gesamt-Reaktionsablaufes erstlich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von I, III ausschlaggebend sein, besonders unter der vereinfachenden Annahme, daß die Nachfolge-Reaktionen II bzw. IV rascher ablaufen. Da die Bedingungen für die Reaktion I in allen unseren Beispielen immer genau gleich waren und somit auch ihre Geschwindigkeit, so ist also für das Verhältnis von I zu III nur III maßgebend, d. h., die Reaktionsgeschwindigkeiten der Metallsalze mit Jod selber. Demgemäß läßt sich aus dem Schema ohne weiteres folgern, daß bei den Metallsalzen mit raschestem Reaktionsvermögen (Ag, Hg, Au, Cu) der prozentual größte Umsetzungs-Anteil nach III und IV erreicht wird (ohne über den absoluten Betrag etwas aussagen zu wollen), und daß mit abnehmender Geschwindigkeit von III sich das Verhältnis zugunsten der Reaktionen I und II verschiebt (Cd, Tl, Pb).

Zusammenfassend möchten wir nochmals herausstellen, daß — unabhängig vom Reaktionsweg — auch die Cyclohexen-Jod-Reaktion die eingangs hervorgehobenen Unterschiede im Reaktionsvermögen der Salze von Silber, Quecksilber, Gold, Kupfer einerseits, von Blei, Thallium, Cadmium und damit der übrigen Metalle andererseits, erneut und im ähnlichen Umfang hervortreten läßt, wie die früheren Reaktionen. Die erstgenannten Salze lieferten die Jod-Misch-halogen-Anlagerungsprodukte in einigen Stdn. bis Tagen mit 70—80% Ausbeute in großer Reinheit (bisweilen vermischt mit Begleitsubstanz, die sich durch Weiterreagieren mit dem Metallsalz gebildet hatte, z. B. Äthylen-dinitrat). Bei der 2. Gruppe konnte bestenfalls nach Monate während der Reaktion neben viel Dijod-cyclohexan in einigen Fällen 10—20% Jod-Misch-halogen-Anlagerungsprodukt, immer verunreinigt mit dem Hauptprodukt, isoliert werden.

2) Da es sich bei all den genannten, sich rasch umsetzenden Salzen um solche von Schwermetall-Kationen handelt — ohne Edelgas-Ähnlichkeit —, von denen bekannt ist, daß sie auf Anionen stark polarisierend wirken, so führten wir ihre Sonderstellung auf Abweichungen von der reinen Ionen-Bindung zurück<sup>5)</sup>). Ähnliche Abweichungen zeigen bekanntlich auch die übrigen Salze, nur in unterschiedlichem Maße, da man ja nach K. Fajans<sup>17)</sup> einen kontinuierlichen Übergang von der idealen Ionen-Bindung zur idealen Atom-Bindung annehmen muß. Von diesem Standpunkt läßt sich aus unseren Ergebnissen der Schluß ziehen, daß für jede der einzelnen Umsetzungen von Jod mit Metallsalzen (Benzol, Cyclohexen, Schwefelsäure) ein bestimmtes, aber verschiedenes Mindestmaß an Polarisation des Salzes erforderlich ist, damit es mit Jod reagiert. So wird verständlich, daß sich Kupfersalze mit Brom in Benzol und mit Jod in Cyclohexen verhältnismäßig rasch, hingegen mit Jod in Benzol nur noch mangelhaft und mit Jod in konz. Schwefelsäure gar nicht mehr umsetzen. Daß die Reaktionsfähigkeit der Salze gegenüber Jod mit den Abweichungen von der Ionen-Bindung parallel geht, zeigt auch die Übereinstimmung der Reihenfolge der Salze, wie wir sie aus den ungefähren Reaktionsgeschwindigkeiten ableiten — Ag, Hg, Au, Cu | Pb, Tl, Cd, Fe, . . . — mit der Reihenfolge, die v. Hevesy<sup>18)</sup> erhielt, bei der Ordnung der Salze nach dem Quotienten ihrer Leitfähigkeiten über und knapp unter dem Schmelzpunkt.

Gerade für die am lebhaftesten mit Jod reagierenden Salze (von Ag, Hg, Au, Cu) wurde von verschiedenen Autoren der Nachweis erbracht, daß sie die größten Abweichungen von der reinen Ionen-Bindung zeigen. So z. B. fanden J. E. Mayer und Mitarbeiter<sup>19)</sup> bei Berechnung von Gitter-Energien auf Grund der Annahme eines Ionen-Gitters und eines van der Waalsschen Potentials vollständige Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Gitter-Energien bei den Thallium(I)-halogeniden, während beim Silberjodid und auch schon beim -bromid, ebenso wie bei den Kupfer(I)-halogeniden die Existenz eines homöopolaren Potentials angenommen werden mußte. Des weiteren führte A. Kapustinsky<sup>20)</sup>, ausgehend von der von ihm zur Berechnung der Gitter-Energien heteropolarer Krystalle beliebiger Struktur aufgestellten, allgemeinen Formel, deren Brauchbarkeit er mit B. Wesołowski<sup>21)</sup> an über 100 Beispielen nachweisen konnte, die auftretenden, beträchtlichen Abweichungen bei Thallium(I)-, Kupfer(I)- und Silbersalzen auf deren Polarisation zurück. Schließlich haben J. Franck und H. Kuhn<sup>22)</sup> und H. Sponer<sup>23)</sup> aus den Absorptionsspektren scharf zwischen den aus Ionen aufgebauten Alkalihalogenid-Dämpfen und den nicht aus Ionen aufgebauten Silberhalogenid-Dämpfen unterscheiden können. Für die Quecksilbersalze, welche bei diesen Betrachtungen über Gitter-Energien leider nie berücksichtigt wurden, läßt deren starke Abweichung von der polaren Bindung schon ihre geringe elektrolytische Dissoziation erkennen. Auch ihr Verhalten

<sup>17)</sup> Science **62**, 107 [1930].

<sup>18)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **101**, 337 [1922]; Ztschr. Physik **36**, 481 [1926].

<sup>19)</sup> Journ. chem. Physics **1**, 327 [1933]; J. E. Mayer u. R. B. Levy, Journ. chem. Physics **1**, 647 [1933].

<sup>20)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 257 [1933].

<sup>21)</sup> Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 261 [1933].

<sup>22)</sup> Ztschr. Physik **43**, 164 [1927].

<sup>23)</sup> Ergebn. exakt. Naturwiss. **6**, 95 [1925].

im Raman-Effekt — sie zeigen alle stark ausgeprägte Linien<sup>24)</sup> — spricht für eine bedeutende Annäherung an die Atom-Bindung, da nach der Theorie des Raman-Effektes<sup>25)</sup> die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls mit dem Kern-Abstand maßgebend ist für die Intensität einer Raman-Linie, welche dadurch ein Maß für den Grad der Polarität einer Bindung ist. Die starken Abweichungen der erstgenannten Salze von der reinen Ionen-Bindung treten in vielen ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften wieder zutage, wie K. Fajans<sup>26)</sup> und H. G. Grimm<sup>27)</sup> in ihren zusammenfassenden Arbeiten dargelegt haben. Diese Abweichungen sind auch nach unserer Ansicht ausschlaggebend für die von uns festgestellten, auffälligen Unterschiede im Reaktionsvermögen der Salze gegenüber Jod.

Die Zusammenhänge zwischen Reaktionsvermögen und Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber dem Bindungs-Charakter zeigt schon die Systematik der Verbindungs-Typen (heteropolare, homöopolare, metallische, diamant-artige). Während Reaktionen heteropolarer Moleküle in Lösungen als Ionen-Reaktionen mit großer Geschwindigkeit verlaufen, spielen sich Reaktionen, bei denen homöopolare Moleküle mitwirken, größenordnungsmäßig wesentlich langsamer ab, und solche mit diamant-artigen Stoffen sind träge. Ein Vergleich des chemischen Verhaltens von Diamant und Graphit, die sich nur durch den Bindungs-Charakter unterscheiden, illustriert die Zusammenhänge. Ja sogar der Graphit allein läßt sich als Beispiel anführen, da nach H. G. Grimm (l. c.) innerhalb der einzelnen Basis-Ebenen die Kohlenstoffatome durch homöopolare Bindungen zusammengehalten werden, während die dazu senkrechte Bindung zwischen den einzelnen Ebenen metallischen Charakter besitzt und die elektrische Leitfähigkeit des Graphits bedingt. Nur diese metallische Bindung tritt nach U. Hofmann und Mitarbeitern<sup>28)</sup> bei der Oxydation des Graphits zu Graphitsäure in Reaktion. Hier sei auch auf den Zusammenhang zwischen Bindungs-Charakter und Löslichkeit hingewiesen, wobei der Lösungsvorgang als Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff aufzufassen ist. Der große Einfluß, den die Polarisierung auf die Löslichkeit ausübt, ist von K. Fajans (l. c.) klar herausgestellt worden. Ein mit den unseren übereinstimmendes Ergebnis erhielt J. A. Hedvall<sup>29)</sup> bei einer Untersuchung von Platzwechsel-Reaktionen zwischen Erdalkalioxyden und Metallsulfaten, wobei auch diejenigen Sulfate von Metallen mit Edelgas-Typus (Ca, Sr, Mg) höhere Reaktions-Temperaturen aufweisen als Kobalt, Zink, Kupfer und Silber. Auch er führt diese Unterschiede auf die stärkere Polarisierung dieser Salze zurück.

### Beschreibung der Versuche.

#### Quecksilber(II)-nitrat-Jod-Äthylen.

In einer Aufschlammung von 40 g wasser-freiem Quecksilbernitrat — bei 70—100° im Vakuum entwässert — und Jod in etwas Äther, wurde Äthylen

<sup>24)</sup> H. Braune u. G. Engelbrecht, Ztschr. physikal. Chem. (B) **19**, 303 [1933].

<sup>25)</sup> G. Placzek, Leipz. Vorträge 1931; vergl. J. Hansen-Damaschun, Ztschr. physikal. Chem. (B) **22**, 97 [1933].

<sup>26)</sup> Ztschr. Kristallogr. **61**, 18 [1925], **66**, 321 [1928].

<sup>27)</sup> Handb. Physik Geiger-Scheel XXIV, 466.

<sup>28)</sup> U. Hofmann, A. Frenzel u. E. Csalán, A. **510**, 1 [1934].

<sup>29)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **170**, 78 [1928]; Ztschr. Elektrochem. **36**, 856 [1930].

eingeleitet, bis zum Verschwinden der Jodfarbe. Vom Quecksilberjodid wurde abfiltriert und der Äther im Vakuum entfernt, wobei ein durch Jod-Abscheidung schwach braun gefärbtes Öl zurückblieb. Verbraucht nicht ganz 60 g Jod. Das Roh-Öl wurde im Vakuum destilliert und in 2 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I (80—105°, 50 mm): 0.8717 g Sbst.: 32.46 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub><sup>30)</sup>. — 0.7103 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.818^{\circ}$ . — Fraktion II (105—109°, 50 mm): 0.7798 g Sbst.: 29.50 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.7156 g Sbst. in 25 ccm Äthylenbromid:  $\Delta = 0.736^{\circ}$ .

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. J 58.50, M.-G. 217.0.  
Fraktion I Gef. ,, 47.27, ,, 198.8.  
,, II ,, ,, 48.02, ,, 210.7.

Wie oben beschrieben, wurden 90 g Quecksilbernitrat mit 50 g Jod innerhalb 5 Stdn. umgesetzt. Das Roh-Öl wurde in 3 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I (Siedegrenze bis 80°, 30 mm): 0.5720 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.705^{\circ}$ . — Fraktion II (80—82°, 30 mm): 4.517 mg Sbst.: 1.970 mg CO<sub>2</sub>, 0.810 mg H<sub>2</sub>O. — 4.998 mg Sbst.: 0.269 ccm N (25°, 758 mm). — 1.6575 g Sbst.: 70.78 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.7224 g Sbst. in 25, 40 ccm Benzol:  $\Delta = 0.81^{\circ}$ , 0.51°. — Fraktion III (82—84°, 30 mm): 1.5530 g Sbst.: 66.60 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.8366 g in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.834^{\circ}$ .

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ber. C 15.78, H 2.65, N 18.42, M.-G. 152.1.  
C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NJ. ,, ,, 11.06, ,, 1.86, ,, 6.46, J 58.50, ,, 217.0.  
Fraktion I Gef. ,, — — — — ,, 186.8.  
,, II ,, ,, 11.89, ,, 2.01, ,, 6.15, ,, 54.20, ,, 203.8, 205.4.  
,, III ,, ,, — — — — ,, 54.43, ,, 231.0.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß sich neben [I-Jod-äthyl]-nitrat noch symmetrisches Äthylendinitrat gebildet hat, das sich in den ersten Fraktionen anreicherte. Da ein Parallelversuch zeigte, daß Quecksilbernitrat in Gegenwart von Äther allein Jod verbraucht, wobei eine Reaktion stattfindet ähnlich derjenigen, welche wir früher bei der Reaktion Silberperchlorat + Jod beschrieben haben<sup>2)</sup>, so benützten wir bei einem letzten Versuch, an Stelle von Äther, Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel. Der Verlauf der Reaktion war derselbe. 100 g Quecksilbernitrat, nach obiger Vorschrift behandelt, verbrauchten innerhalb 2 Stdn. 50 g Jod. Das Reaktionsprodukt wurde in 3 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I (76—78°, 22 mm): schwach violett gefärbt. — Fraktion II (78—80°, 22 mm): fast farblos. — 1.0436 g Sbst.: 46.42 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.9458 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 1.035^{\circ}$ . — Fraktion III (80°, 22 mm): rein weiß. — 1.4020 g Sbst.: 63.81 ccm  $n_{10}^{\circ}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. J 58.50, M.-G. 217.0.  
Fraktion II Gef. ,, 56.45, ,, 210.4.  
,, III ,, ,, 57.77, —

Es empfiehlt sich demnach, zur Darstellung von [I-Jod-äthyl]-nitrat Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel zu benutzen. [I-Jod-äthyl]-nitrat ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, welche sich bei gewöhnlichem Druck nicht unersetzt destillieren läßt. Sdp.<sub>22</sub> 80° (unkorr.). Mit Äther, Tetrachlorkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar.

<sup>30)</sup> Die Bestimmung des Jod-Gehaltes erfolgte durch längeres Verseifen mit alkohol. KOH und potentiometrische Titration des Jod-Ions.

### Quecksilber(II)-nitrat-Jod-Cyclohexen.

50 g entwässertes Quecksilbernitrat verbrauchten innerhalb 1 Stde. 50 g Jod und weitere 20 g im Lauf eines Tages. Nach Entfernung des überschüssigen Jods und des als Verdünnungsmittel gebrauchten Äthers hinterblieb ein braungefärbtes Öl, das sich in gutem Vakuum unzersetzt destillieren ließ. Ausbeute 45 g (60 % d. Th.). Die Destillation muß sehr vorsichtig erfolgen, da bei zu hohem Druck (— 30 mm) Zersetzung eintritt unter Abscheidung von Jod und Entwicklung von Stickoxyden. Die Gesamtmenge wurde nochmals fraktioniert destilliert.

Fraktion I (120—123°, 16 mm). — Fraktion II (123—124°, 16 mm): 0.9836 g Sbst.: 34.23 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 4.890 mg Sbst.: 0.2480 ccm N (19°, 712 mm). — 0.7137 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.640^0$ . — Fraktion III (125—126°, 16 mm): 0.6749 g Sbst.: 24.90 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.6534, 1.2180 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.58, 1.05^0$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. N 5.17, J 46.83, M.-G. 271.0.

Fraktion II Gef. „ 5.51, „ 44.16, „ 256.8.

„ III „ „ — „ 46.83, „ 259.4, 267.1.

Auch in diesem Falle scheint sich als Verunreinigung Cyclohexendinitrat zu bilden, das sich in den ersten Fraktionen ansammelte. [1-Jod-cyclohexyl]-nitrat stellt in reinem Zustand ein farbloses Öl von campherähnlichem Geruch dar, das sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bei 140—150° sehr lebhaft zersetzt unter Ausstoßen von Jod-Dämpfen und Stickoxyden. In gutem Vakuum läßt es sich unzersetzt destillieren; Sdp.<sub>16</sub> 125°. Mit Äther und Benzol ist es mischbar.

### Silbernitrat-Jod-Cyclohexen.

16 g feinst gepulvertes Silbernitrat verbrauchten in 25 ccm Cyclohexen und 50 ccm Äther innerhalb von 2 Monaten nur 10 g Jod (40 % d. Th.). Als Reaktionsprodukt wurde eine schwach gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei 120—122° (10 mm) destillierte.

0.4344 g Sbst.: 16.65 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>NJ (271.0). Ber. J 46.83. Gef. J 48.65.

Der Mehrgehalt an Jod ist bedingt durch eine am Ende der Destillation eingetretene Zersetzung.

### 1.2-Dijod-äthan-Quecksilber(II)-nitrat.

Bei Zusatz von 20 g Äthylenjodid zu einer Suspension von 50 g entwässertem Quecksilbernitrat in Äther trat unter Erwärmen lebhafte Reaktion ein. Nach 2 Stdn. wurde der Versuch aufgearbeitet und ergab eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche bei 95—100° (38 mm) übergang; Ausbeute 12 g (80 % d. Th.). Das Öl wurde nochmals destilliert und in 2 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion I (65—75°, 20 mm): dunkel gefärbt. — Fraktion II (75—77°, 20 mm): fast farblos. — 0.9413 g Sbst.: 41.51 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 1.2098 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 1.31^0$ .

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NJ. Ber. J 58.50, M.-G. 217.0.

Fraktion II Gef. „ 55.97, „ 212.6.

Demnach wurde das gleiche Produkt erhalten wie bei der Umsetzung von Quecksilbernitrat mit Jod und Äthylen.

## 1.2-Dijod-äthan-Silberbutyrat.

4.1 g Dijod-äthan setzten sich innerhalb 24 Stdn. mit 2.8 g Silberbutyrat vollständig um, wobei sich in der ätherischen Lösung etwas Jod ausschied. Nach Entfernung des Äthers hinterblieb eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche bei 96—98° (20 mm) überging und mit etwas Jod verunreinigt war.

0.4049 g Sbst.: 19.12 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.5104 g Sbst. in 25, 35 ccm Benzol:  $\Delta = 0.494^{\circ}$ ,  $0.345^{\circ}$ .

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>J. Ber. J 52.44, M.-G. 242.0.

Gef. „ 59.90, „ 237.9, 243.3.

Das in nicht ganz reinem Zustand isolierte [1-Jod-äthyl]-butyrat besitzt einen sehr angenehmen, obst-artigen Geruch.

## Kupfer(I)-chlorid-Jod-Cyclohexen.

10 g Kupferchlorid, in 50 ccm Cyclohexen und 100 ccm Äther suspendiert, verbrauchten innerhalb 14 Tagen 20 g Jod unter Bildung von Kupfer(I)-jodid. Beim Destillieren ging zwischen 110—118° (32—38 mm) der Hauptteil über. Ausbeute 16.5 g (70 % d. Th., ber. auf CuCl oder 85 % d. Th., ber. auf J). Das Roh-Öl wurde nochmals fraktioniert destilliert.

Fraktion I (100—104°, 22 mm): stark gefärbt. — Fraktion II (104—106°, 22 mm): weniger gefärbt. — Fraktion III (106°, 22 mm): schwach gefärbt. 0.5555 g Sbst.: 22.57 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J' und 21.54 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl'. — 0.5969 g Sbst. in 25, 35 ccm Benzol:  $\Delta = 0.587^{\circ}$ ,  $0.407^{\circ}$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ClJ. Ber. Cl 14.50, J 51.92, M.-G. 244.5.

Fraktion III Gef. „ 13.75, „ 51.57, „ 234.1, 241.2.

## Gold(I)-chlorid-Jod-Cyclohexen.

7.9 g Goldchlorid verbrauchten in 20 Min. 6 g Jod und noch weitere 2 g Jod in 1 Tag. Es wurden 5.6 g (70 % d. Th.) 1-Chlor-2-jod-cyclohexan erhalten; Sdp.<sub>s</sub> 105°.

0.6748 g Sbst.: 29.01 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J' und 23.54 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl'. — 0.8854 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.80^{\circ}$ .

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ClJ. Ber. Cl 14.50, J 51.92, M.-G. 244.5.

Gef. „ 12.37, „ 54.46, „ 254.8.

## Bleichlorid-Jod-Cyclohexen.

28 g Bleichlorid verbrauchten innerhalb 1 Monats nicht ganz 10 g Jod. Es resultierte eine dunkelgefärbte Flüssigkeit, welche zwischen 92—102° (14 mm) überging, wobei starke Jod-Abscheidung eintrat. Ausbeute 6.4 g (15 % d. Th., ber. auf PbCl<sub>2</sub> oder 70 % d. Th., ber. auf J).

1.0019 g Sbst.: 25.12 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl' und 43.78 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J'.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ClJ. Ber. Cl 14.50, J 51.92. Gef. Cl 8.89, J 55.46.

Nachdem sich aus diesem Versuch gezeigt hatte, daß etwas 1-Chlor-2-jod-cyclohexan entsteht, wurde die Bildung in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Es wurden Parallelversuche angesetzt mit je 14 g Bleichlorid, 10 ccm Cyclohexen, 20 ccm Äther, 4 g Jod. Probe I wurde nach einer Woche aufgearbeitet. Der Hauptanteil des Reaktionsproduktes zersetzte sich beim Destillieren, so daß nur wenige Tropfen eines Destillates erhalten werden konnten, in welchem das Verhältnis J : Cl bestimmt wurde.

Verbraucht: 1.58 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J' und 0.60 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl'.

Gef. Cl:J = 1.0:2.6.

Probe II wurde nach 7 Wochen aufgearbeitet. Beim Abdestillieren trat Zersetzung ein. Ausbeute 1.4 g (55 % d. Th., ber. auf  $\text{PbCl}_2$ ). Das Destillat wurde nochmals vom ausgeschiedenen Jod befreit und redestilliert.

0.5310 g Sbst.: 20.18 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für Cl' und 22.53 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für J'. — 0.7824 g Sbst. in 25, 35 ccm Benzol:  $\Delta = 0.760^0, 0.550^0$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClJ}$ . Ber. Cl 14.51, J 51.92, M.-G. 244.5.  
Gef. „ 13.47, „ 53.85, „ 237.0, 234.0.

Probe III wurde nach 3 Monaten aufgearbeitet. Es resultierte eine Flüssigkeit, welche bei 120—123° (30 mm) überging. Ausbeute 2.1 g (8.5 % d. Th., ber. auf  $\text{PbCl}_2$ ).

0.5484, 0.2383 g Sbst.: 17.11, 7.42 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für Cl' und 24.54, 10.60 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für J'. — 1.0728 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.927^0$ .

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ClJ}$ . Ber. Cl 14.51, „ J 51.92, „ M.-G. 244.5.  
Gef. „ 11.06, 11.04, „ 56.79, 56.46, „ 266.5.

Aus allen Daten ergibt sich eindeutig, daß die Reaktionsprodukte unreinigt sind, und zwar bei III mit 20—25 Mol-% 1.2-Dijod-cyclohexan (zu viel Jod, zu wenig Chlor).

#### Bleibromid-Jod-Cyclohexen.

37 g Bleibromid, in gleichen Teilen Äther und Cyclohexen aufgeschlämmt, verbrauchten in 2 Monaten nicht 20 g Jod. Beim Destillieren trat sehr starke Jod-Abscheidung ein, und es konnten nur wenige Tropfen Destillat erhalten werden (ohne bestimmten Sdp.).

0.3390 g Sbst.: 1.04 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für Br' und 20.15 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$  für J'.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{BrJ}$ . (288.9). Ber. Br 27.66, J 43.93.  
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{J}_2$  (335.9). Ber. „ — „ 75.57.  
Gef. „ 2.45, „ 75.44.

Demnach lag fast reines Dijod-cyclohexan vor.

#### Bleiacetat-Jod-Cyclohexen.

Das Bleiacetat wurde im Wasserstrahl-Vakuum bei 70—100° entwässert.

1.4059 g Sbst.: 1.3807 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ . Ber. Pb 63.71. Gef. Pb 67.10.

Demnach hatte sich schon basisches Salz gebildet.

20 g Bleiacetat verbrauchten in 3 Monaten nicht vollständig 10 g Jod. Beim Destillieren gingen bei ungefähr 80° wenige Tropfen einer durch starke Jod-Abscheidung dunkelgefärbten Flüssigkeit über. Sie wurde nochmals in Äther aufgenommen, das Jod wurde entfernt und der Äther abgedampft.

0.6804 g Sbst.: 31.00 ccm  $n_{10}$ - $\text{AgNO}_3$ . — 0.3238 g Sbst. in 25 ccm Benzol:  $\Delta = 0.35^0$ .

$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{J}$ . Ber. J 47.35, M.-G. 269.9.  
Gef. „ 57.83, „ 213.0.

Auch hier sprechen die Analysen-Zahlen für die Bildung von Dijod-cyclohexan neben wenig [1-Jod-cyclohexyl]-acetat.

#### Bleibenzoat-Jod-Cyclohexen.

Das Bleibenzoat wurde aus einer Lösung von Bleinitrat und Natriumbenzoat gefällt und als Monohydrat erhalten.

0.5144, 0.5014 g Sbst.: 0.3342, 0.3288 g  $\text{PbSO}_4$ .

$\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)$ . Ber. Pb 46.12.  
 $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2, \text{H}_2\text{O}$ . „ „ 44.34. Gef. Pb 44.35, 44.81.

Durch vorsichtiges Erwärmen konnte das Wasser herausdestilliert werden. Vor der Umsetzung wurde das Salz längere Zeit über Phosphorpentoxyd getrocknet.

11 g Bleibenzoat verbrauchten innerhalb 6 Wochen weniger als 10 g Jod. Beim Destillieren trat starke Zersetzung ein, und es gingen ohne markanten Sdp. einige Tropfen einer dunkelbraunen Flüssigkeit über.

0.1038 g Sbst.: 6.03 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>J (362.0). Ber. J 38.46.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>J<sub>2</sub> (335.9). Ber. „ 75.57. Gef. 73.73.

#### Thallium(I)-bromid-Jod-Cyclohexen.

25 g des Salzes setzten sich mit 10 g Jod nicht vollständig um. Ohne einheitlichen Sdp. gingen bei 80–110° (16 mm) einige Tropfen einer stark dunkelgefärbten Flüssigkeit über, die kaum Brom enthielt.

#### Cadmiumchlorid-Jod-Cyclohexen.

18 g Cadmiumchlorid verbrauchten in 1½ Monaten 17 g Jod. Auch hier trat starke Zersetzung bei der Destillation ein. Es resultierte eine stark gefärbte Flüssigkeit, welche nochmals fraktioniert wurde; alle Fraktionen waren stark gefärbt. I. Ausbeute 11 g (20% d. Th., ber. auf CdCl<sub>2</sub>, und 65% d. Th., ber. auf J).

Fraktion I (Siedegrenze bis 100°, 12 mm). — Fraktion II (100–108°, 12 mm): 0.8689 g Sbst.: 18.47 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl' und 41.21 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J'. — Fraktion III (108–110°, 12 mm): 0.6281 g Sbst.: 22.69 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Cl' und 26.26 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J'. — 0.7249 g Sbst. in 25 ccm Benzol: Δ = 0.700°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>ClJ. Ber. Cl 14.51, J 51.92, M.-G. 244.5.

Fraktion II Gef. „ 7.54, „ 60.19, „ —

„ III „ „ 12.81, „ 53.06, „ 238.5.

#### Cadmiumbromid-Jod-Cyclohexen.

Cadmiumbromid, dargestellt aus Cadmiumcarbonat und Bromwasserstoff und Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade.

0.8040 g Sbst.: 58.79 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

CdBr<sub>2</sub>. Ber. Br 58.71. Gef. 58.44.

10 g Cadmiumbromid verbrauchten innerhalb einiger Tage 10 g Jod, dann blieb die Reaktion fast stehen. Die Untersuchung des festen Rückstandes ergab ein Verhältnis von J : Br = 3.35 : 14.38. Demnach hatte sich nur 1/5 des Bromides umgesetzt. Beim Destillieren trat mächtige Jod-Abscheidung ein, das Destillat war stark gefärbt.

0.4873 g Sbst.: 7.27 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für Br' und 21.19 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub> für J'. — 0.7228 g Sbst. in 25 ccm Benzol: Δ = 0.715°.

C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BrJ. Ber. Br 27.66, J 43.93, M.-G. 288.9.

Gef. „ 11.92, „ 55.19, „ 232.8.

#### Äthyljodid-Silbernitrat.

Äthyljodid wurde 2 Stdn. mit alkohol. KOH auf dem Wasserbade verseift.

0.9300 g Sbst.: 58.25 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>J. Ber. J 81.38, Gef. J 79.48.

Demnach erfolgte die Verseifung zu 98% in der angegebenen Zeit. Bei allen nachfolgenden Versuchen wurde meistens länger als 2 Stdn. verseift.

10 ccm Äthyljodid (0.124 M.) wurden in 150 ccm Äther mit 17.0 g gepulvertem Silbernitrat (0.10 M.) umgesetzt. Nach den angegebenen Zeiten wurde die noch vorhandene Menge Äthyljodid durch Verseifen bestimmt und daraus der Umsatz des Silbernitrats in % berechnet (Vers. I). Eine 2. Versuchsreihe wurde mit fein gepulvertem (Vers. II), eine 3. Reihe mit staubfein gepulvertem Silbernitrat durchgeführt (Vers. III).

Vers.	Probe entnommen nach Stdn.	Verbraucht ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	% AgNO <sub>3</sub> umgesetzt
I	2	62.55	23.9
	17	64.66	20.6
	41	67.67	15.7
II	1	54.67	36.5
	3	45.79	50.8
	19	47.68	47.7
	48	49.32	45.1
III	1	40.88	58.6
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	32.56	71.9
	24	33.71	70.1
	48	33.18	70.9

#### Äthyljodid-Quecksilber(II)-nitrat.

16.2 g (<sup>1</sup>/<sub>20</sub> M.) entwässertes Quecksilbernitrat wurden in analoger Weise mit Äthyljodid in 3 Versuchsreihen umgesetzt.

Vers.	Probe entnommen nach Stdn.	Verbraucht ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	% Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> umgesetzt
I	2	55.55	35.1
	17	31.55	73.5
	41	17.80	95.5
II	1	69.62	12.6
	3	52.39	40.2
	19	24.66	84.6
	48	18.78	94.0
III	1	51.21	42.1
	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	33.95	69.7
	24	17.57	95.9
	48	14.87	100.2

Da das Quecksilbernitrat beim Einbringen in den Äther zu größeren Klumpen zusammenballte, welche nicht gleichmäßig zerstoßen werden konnten, so sind die einzelnen Versuche unter sich nicht völlig identisch.