

je nach der Ausführung der Reaktion verschiedene Produkte. Würde es sich um die Auflösung bestimmter Anteile eines heterogenen Systems handeln, so müßten wenigstens annähernd gleiche Produkte entstehen.

### Beschreibung der Versuche.

Die Kochungen mit Bisulfit wurden in einem V4A-Autoklaven mit etwa 1 l Innenhohlraum ausgeführt. Die Anheizdauer wurde mindestens auf 1 Stde. ausgedehnt, um eine Abscheidung von  $\text{CaSO}_3$  zu vermeiden. Die Kochlauge wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Aufschlammung von Calciumcarbonat hergestellt. Die Kochlauge enthielt 4.5 g freie und 1 g gebundene schweflige Säure auf 100 ccm. Angewandt wurden jedes Mal 100 g Stroh auf 750—800 ccm Lauge. Kochzeit 15 Stdn. bei 120—125°. Die Temperatur muß sehr vorsichtig beobachtet werden, da sonst Schwarzkochungen eintreten. Die Strohbisulfit-Zellstoffe sind in der Lauge zunächst rein weiß und werden an der Luft grau. Bei Benutzung von Bronze-Autoklaven ist der Zellstoff stärker gefärbt.

Das zur Oxydation des Sulfit-Zellstoffes verwandte Natriumhypochlorit wurde durch Einleiten von Chlor in Natronlauge dargestellt, wobei das  $\text{pH}$  etwa bei 10 gehalten wurde. Bei den Oxydationen wurde die Flüssigkeit niemals sauer. — Die Bestimmung der Pentosane wurde nach Tollens über das Phloroglucid des Furfurols durchgeführt. Es besteht sehr wohl die Möglichkeit, daß hierbei noch andere Kohlehydrate mitwirken. Wir beziehen uns bei der Bewertung der Zahl nur auf ihren Gang im Verlauf der chemischen Reaktion. — Die Ligninbestimmungen wurden mit 72-proz. Schwefelsäure und die Methoxylbestimmungen nach Vieböck und Schwappach<sup>2)</sup> durchgeführt.

---

### 291. Deodata Krüger, Wilhelm Büsser\*) und Erich Tschirch: Zur Kenntnis des Cuprorhodanids. Die Bildung gefärbter Cuprorhodanid-Niederschläge.

(Aus Berlin eingegangen am 18. Mai 1936.)

Cuprorhodanid und Cuprojodid sind weiß. Läßt man aber Cuprorhodanid sich aus schwefelsauren oder salzsauren Cuprorhodanid-Lösungen, die KJ enthalten, abscheiden, so treten je nach der Konzentration an  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{SCN}'$ ,  $\text{J}'$  und  $\text{H}^+$  mehr oder minder intensiv violett gefärbte Niederschläge verschiedener Nuance auf. Unsere Versuche, die Natur, insbesondere die Farbe dieser Niederschläge aufzuklären, machten es erforderlich, die Abscheidung und die Struktur von Cuprorhodanid überhaupt näher zu untersuchen.

Versetzt man saure  $\text{CuSO}_4$ -Lösungen mit KSCN, so scheidet sich bekanntlich<sup>1)</sup> bei hoher  $\text{Cu(II)}$ - und  $\text{SCN}$ -Konzentration sofort schwarzes

<sup>1)</sup> B. 63, 2818 [1930].

<sup>2)</sup> Kaiser-Wilhelm-Institut f. Silikatforschung, Bln.-Dahlem.

<sup>3)</sup> Claus, Journ. prakt. Chem. 15, 403 [1838]; Meitzendorff, Ann. Physik 56, 63 [1842].

Cuprirhodanid, bei sehr niedriger Konzentration langsam weißes Cuprorhodanid ab; bei mittleren Konzentrationen erhält man mehr oder minder graustichige Präparate oder mit bloßem Auge erkennbare Gemische von feinteiligen, weißen Cuprorhodanid- und größeren, schwarzen Cuprirhodanid-Krystallen. Farbige Präparate lassen sich aus solchen Lösungen bei Abwesenheit von KJ weder durch Veränderung der Verdünnung, noch durch Veränderung des Säurezusatzes oder des Cu- bzw. SCN'-Überschusses erzielen. Um wirklich rein weiße Cuprorhodanid-Präparate zu erhalten, die sich auch bei der röntgenographischen Untersuchung als praktisch einheitlich erweisen (Fig. 1), muß man nach unseren Erfahrungen bei „neutralen“<sup>2)</sup> Cuprirhodanid-Lösungen (1 Mol.  $\text{CuSO}_4 + 2$  Mol. KSCN) bis auf eine Cu(II)-Konzentration von etwa 15 Millimol/l heruntergehen. Bei diesen niedrigen Konzentrationen verläuft die Zersetzung sehr langsam: Nach 12-tägigem Aufbewahren eines Gemisches von 12.8 Millimol/l Cu(II) und 33 Millimol/l SCN' bei Zimmertemperatur waren noch 17% des ursprünglich vorhandenen Cuprirhodanids unzersetzt. Die mikroskopische Untersuchung des abgeschiedenen, rein weißen Niederschlages zeigt, daß er aus wohlausgebildeten Krystallen (Nadeln oder Spitzen) von trigonal-pyramidalem Charakter mit sehr hoher Brechung ( $n > 1.719$ ) und hoher Doppelbrechung besteht (Fig. 2a); wahrscheinlich sind die Krystalle optisch einachsigt, positiv. Die Röntgen-Untersuchung dieses und der übrigen Präparate mußte sich mangels größerer Krystalle auf Debye-Scherrer-Aufnahmen beschränken. Es wurde eine Kammer mit dem Durchmesser 57.3 mm und Cu-K-Strahlung benutzt. Die Präparate wurden entweder im Markröhrchen oder in einem Harzfaden, bzw. zur Vermeidung von Zieh-textur in einem Harzkügelchen suspendiert, aufgenommen. Das Ergebnis der Röntgen-Untersuchung dieses Präparates zeigen Tab. 1 und Fig. 1a. Das Diagramm besteht aus wenigen Linien; zusammen mit dem mikroskopischen Befund wird man hieraus schließen dürfen, daß es sich um eine höher symmetrische Krystallart handelt, die wahrscheinlich hexagonal oder trigonal ist. — Das Diagramm des nach der Vorschrift von Hull<sup>3)</sup> hergestellten schwarzen Cuprirhodanids, das gleichfalls röntgenographisch noch nicht untersucht worden ist, ist in Tab. 2 u. Fig. 1y wiedergegeben. Das Diagramm ist sehr linienreich; Cuprirhodanid scheint demnach von niedriger Symmetrie zu sein. — Die bei mittleren Cuprirhodanid-Konzentrationen erhaltenen Gemische weißer und schwarzer Krystalle zeigen die Linien des Cupro- und Cuprirhodanids nebeneinander; neue Linien, etwa einer Cupro-Cupri-Verbindung, treten nicht auf.

Einen ganz anderen Diagramm-Typ zeigt dagegen Cuprorhodanid, das durch Zusatz von Na-Thiosulfat-Lösung zu schwefelsauren Cuprirhodanid-Lösungen abgeschieden wird (vergl. Tab. 1 u. Diagramm 1β). Die Diagramme sind sehr linienreich und gehören anscheinend zu einer niedrig symmetrischen Krystallart. Nach der mikroskopischen Untersuchung dürfte es sich um eine rhombische Krystallart handeln (Fig. 2b).

<sup>2)</sup> Als „neutrale“ Gemische sind hier und im folgenden der Einfachheit halber solche Gemische bezeichnet, die ohne Zusatz von Schwefelsäure hergestellt worden sind. Bekanntlich entstehen bei der freiwilligen Zersetzung von Cuprirhodanid-Lösungen pro Mol Cu(II) 1.1 Äquivalente starke Säure (Philip u. Bramley, Journ. chem. Soc. London 109, 597 [1916]; vergl. auch Krüger u. Tschirch, Ztschr. analyt. Chem. 97, 11 [1934]).

<sup>3)</sup> A. 76, 93 [1850].

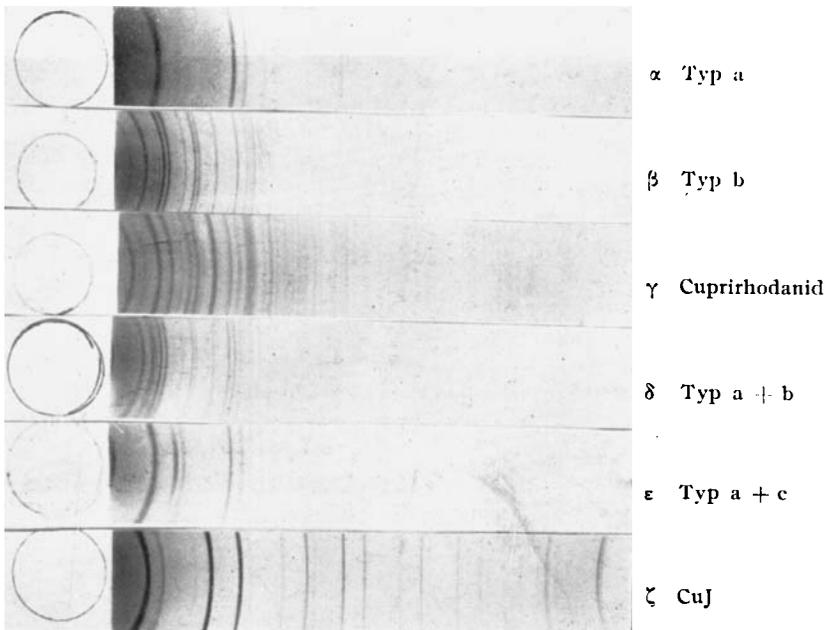


Fig. 1. Röntgen-Diagramme.

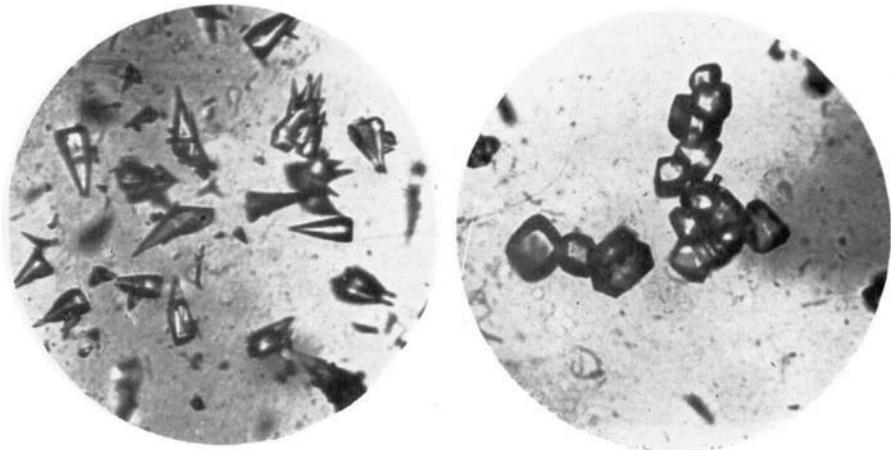


Fig. 2\*.)  
 a) Krystallart a (Vergr. 250 $\times$ ).      b) Krystallart b (Vergr. 250 $\times$ ).

\*) Für die Anfertigung der Mikro-Photographien und Beratung bei der mikroskopischen Untersuchung sind wir Hrn. Dr. F. K. Schlünz zu Dank verpflichtet.

Tabelle 1.

Röntgen-Diagramm des Cuprorhodanids.  
Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung; Kammerdurchmesser 57.3 mm.

Nr.	Typ a		Typ b		Typ c	
	2p	Intensität	2p	Intensität	2p	Intensität
1	16.2	ms.	15.7	m.	16.5	st.
2	27.2 { 26.8 27.7	sst.	20.1	m.	32.7	mst.
3	47.3	st.	24.3	sst.	34.8	sst.
4	50.3	m.	27.0	s.	38.5?	ss.
5	55.4	m.	29.0	sst.	59.7	ms.
6	58.7	s.	30.8	st.	62.8	m.
7	75.6	s.	32.8	ss.	68.6	m.
8	87.8	s.	34.7	ms.	71.0	ss.
9	90.1	ss.	37.2	mst.	79.3	ss.
10			38.7	mst.	82.3	ss.
11			43.1	m.		
12			46.9	s.		
13			48.6	st.		
14			51.1	m.		
15			53.2	m.		
16			55.0	ms.		
17			58.0	ms.		
18			65.2	m.		
19			66.8	m.		
20			71.2	ss.		

Tabelle 2.

Röntgen-Diagramm von Cuprojodid und Cuprirhodanid.

Nr.	Cuprojodid (Zinkblende-Typ)		Cuprirhodanid	
	2p	Intensität	2p	Intensität
1	25.3	sst.	17.3	s.
2	29.4	s.	20.6	st.
3	42.1	st.	24.0	s.
4	50.0	mst.	27.9	sst.
5	52.5	ss.	31.3	st.
6	61.2	s.	33.8	ms.
7	67.3	m.	36.1	m.
8	69.8	s.	38.0	m.
9	77.4	m.	39.3	ss.
10	83.0	ms.	42.3	st.
11	92.5	s.	46.9	m.
12	98.2	m.	52.4	m. breit
13			55.8	s.
14			57.8	ms.
15			59.3	s.

Wir haben die bei der freiwilligen Zersetzung verdünnter Cuprirhodanid-Lösungen abgeschiedene Modifikation des Cuprorhodanids als „Typ a“, die bei der Reduktion mit Thiosulfat erhaltene Modifikation als „Typ b“ bezeichnet. Es liegt nahe, das Auftreten des letzteren darauf zurückzuführen, daß etwa Thiosulfatgruppen oder die bei Umsetzung entstandenen Tetra-thiogruppen in das Gitter eingebaut werden; auch die größere Abscheidungs-geschwindigkeit — das mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  reduzierte Cuprorhodanid ist sehr fein-teilig — könnte eine Rolle spielen. Daß beide Faktoren aber nicht die eigent-lichen Ursachen sind, geht daraus hervor, daß der gleiche Gittertyp b auch bei einigen gut durchkristallisierten Cuprorhodanid-Präparaten be-obachtet wurde, die unter gewissen Bedingungen bei der langsamen Zersetzung von Cuprirhodanid-Lösungen in Gegenwart geringer Mengen KJ erhalten werden (s. w. unten).

Zusatz kleiner Mengen KJ zu „neutralen“<sup>4)</sup> oder sauren Cuprirhodanid-Lösungen (es handelt sich hier stets um KJ-Konzentra-tionen, bei denen das Löslichkeitsprodukt des  $\text{Cu}_2\text{J}_2$  nicht überschritten wird) beschleunigt nicht nur die Abscheidung von Cuprorhodanid, wobei nicht immer die dem Übergang von Cu(II) in Cu(I) entsprechende Menge  $\text{J}_2$  frei wird<sup>4)</sup>, sondern führt auch zur Bildung gefärbter Cuprorhodanid-Nieder-schläge. Je nach der Konzentration der Reaktionsgemische an  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ , KJ und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durchläuft die Farbe der Niederschläge alle Nuancen von sandfarben-violettstichig bis intensiv und leuchtend violett oder violett mit grauem, rötlichem oder bräunlichem Stich. Filtriert man die Nieder-schläge ab, wenn erst eine teilweise Zersetzung der betr. Cuprirhodanid-Lösung stattgefunden hat, so scheidet sich aus dem Filtrat eine gefärbte „2. Fraktion“ ab, deren Farbe und Intensität mit derjenigen der „1. Frak-tion“ identisch oder davon verschieden sein kann, indem z. B. nach relativ rascher Abscheidung einer violetten 1. Fraktion noch langsam geringe Mengen eines bräunlichen Niederschlages ausfallen. Untersuchung der Abhängigkeit der Farbe der 1. Fraktion von der Konzentration eines der 4 Bestandteile der Reaktionsgemische ( $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ , KJ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), wenn jeweils die Kon-zentrationen der anderen 3 konstant gehalten wurden, ergibt, daß die Kon-zentration an KJ, das ja das Auftreten einer Färbung überhaupt bedingt, auch auf die Nuance und Intensität der Farbe von maßgebendem Einfluß ist: Bei hohen KJ-Konzentrationen entstehen nur ganz hellviolettstichige oder sandfarben-violettstichige Niederschläge. Dagegen ist die Farbe inner-halb gewisser Grenzen von der Cu(II)- und  $\text{SCN}'$ -Konzentration<sup>5)</sup>, dem Ver-hältnis  $\text{SCN}' : \text{J}$ , sowie von der  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Konzentration<sup>5)</sup> unabhängig. Dies zeigt z. B. Tab. 3, in der einige Gemische zusammengestellt sind, aus denen sich praktisch gleich gefärbte, intensiv violette Niederschläge abscheiden<sup>6)</sup>.

Je nach der Konzentration an  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KSCN}$ , KJ und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ist auch die Abscheidungsgeschwindigkeit und die Korngröße der Niederschläge

<sup>4)</sup> vergl. Krüger u. Tschirch, Ztschr. analyt. Chem. **97**, 11 [1934].

<sup>5)</sup> Die Konzentrationsangaben beziehen sich hier und im folgenden stets auf die angewandten Mengen; die infolge der verschiedenen möglichen Umsetzungen, Komplexbildung, Dissoziation usw. im Reaktionsgemisch tatsächlich vorhandenen Konzentrationen sind unbekannt.

<sup>6)</sup> Auf eine vollständige Wiedergabe des umfangreichen präparativen Materials über die Abhängigkeit der Farbe der Niederschläge von der Zusammensetzung der Reaktionsgemische soll hier aus Raumgründen verzichtet werden.

Tabelle 3.  
Abscheidung schön-violetter Cuprorhodanid-Niederschläge.

CuSO <sub>4</sub> Millimol/l	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1/1000-n.	KSCN Millimol/l	KJ Millimol/l	KSCN : KJ	Ab- scheidungs- dauer in Tagen
13.72 *)		30	1.0	30	1
6.86	552	60	2.0	30	1
6.86	552	60	1.0	60	1
6.86	552	30	1.0	30	1
13.72 *)	275	30	0.25	120	4
6.83 *)		30	1.0	30	1
13.65 *)		60	1.0	60	1
13.65 *)		60	0.5	60	1
14.5 *)		60	1.06	30	1

\*) Lösung enthält kein freies Jod (Stärke).

erheblich verschieden. Ursächliche Beziehungen zwischen diesen Faktoren und der Farbe der 1. Fraktion bestehen jedoch nicht. — Hinsichtlich der Farbe der 2. Fraktion gilt dagegen offenbar die Regel, daß bräunliche Färbungen dann auftreten, wenn die Gemische relativ viel freies Jod enthalten. — Die Farbe der Niederschläge bleibt beim Auswaschen und bei langem Liegen an der Luft im wesentlichen unverändert. Der Cu- und SCN-Gehalt der violetten Niederschläge stimmt bis auf Zehntel Prozent mit dem bei Abwesenheit von KJ erhaltenen weißen Cuprorhodanid (Typ a) überein.

Der Cu-Gehalt der von uns untersuchten weißen (Typ a) und violetten Präparate betrug 52.1—52.3%; der Rhodanid-Gehalt 46.0—46.2% (theoretische Werte für Cuprorhodanid 52.26% Cu und 47.74% SCN<sup>-</sup>). Außerdem enthalten die Niederschläge noch etwas Sulfat (etwa 1%) und Cyanid (etwa 0.1%). Bei dem oben beschriebenen, durch freiwillige Zersetzung von „neutralen“ Cuprorhodanid-Lösungen gewonnenen rein weißen Cuprorhodanid entspricht das Verhältnis von Sulfat und Cyanid im Niederschlag ungefähr dem Verhältnis, in dem nach den Gleichungen von Philip und Bramley (l. c.<sup>\*)</sup>) diese Anionen in der Lösung zugegen sind.

Bei der Frage nach dem Träger der Färbung liegt die Vermutung nahe, daß sie von adsorbiertem Jod herrührt. Für diese Vermutung spricht einerseits das den Ag-Halogeniden ähnliche gute Adsorptionsvermögen des Cuprorhodanids für verschiedene Stoffe, andererseits die bekannte leichte Adsorbierbarkeit des Jods unter Bildung verschieden gefärbter Adsorptionsverbindungen. Allerdings unterscheiden sich die bei Gegenwart von KJ abgeschiedenen Cuprorhodanid-Niederschläge von den Jodadsorbaten anderer anorganischer und organischer Stoffe sowohl bezügl. der Reaktionsfähigkeit des Jods als auch bezügl. der Farbe. So ließ sich aus einigen violetten Cuprorhodanid-Präparaten, die einer halb-quantitativen Analyse zufolge einige Promille Jod (freies Jod oder Jodid) enthielten, mit organischen Lösungsmitteln kein Jod extrahieren<sup>7)</sup>; was ferner die Farbe anbetrifft, so sind die von de Boer und Mitarbeitern, Beutel und Mitarbeitern, K. A. Hofmann,

<sup>7)</sup> Das gleiche Verhalten zeigt nach K. A. Hofmann auch das Jodadsorbat des Mg(OH)<sub>2</sub> (Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. Berlin 1931, 536.

Chilton und Rabinowitsch, Krüger und Tschirch u. a. beschriebenen Jodadsorbate anorganischer Stoffe fast ausnahmslos gelb, rotbraun bis braun, d. h. das Absorptions-Spektrum ist gegenüber demjenigen des freien Jods nach Violett verschoben. Eine solche Violettverschiebung ist nach de Boer<sup>8)</sup> zu erwarten, wenn die Adsorptionsenergie im Normalzustande größer ist als im angeregten Zustande. Die aus KJ-haltigen Cuprirhodanid-Lösungen erhaltenen Niederschläge zeigen dagegen eine ausgesprochene Violettfärbung, wie sie bei Jodadsorbaten bisher nicht beobachtet wurde. Sie unterscheiden sich in der Farbe und in der Reaktionsfähigkeit des Jods auch von den braunen Jodadsorbaten, die man durch Adsorption von Jod aus der Dampfphase an reines, weißes Cuprorhodanid nach der Methode von Beutel und Mitarbeitern<sup>9)</sup> erhält.

Werden einige Zehntelgramme weißes Cuprorhodanid auf einem kleinen Uhrglase in einem Schwefelsäure-Exsiccator neben Jodkrystallen stehen gelassen, so nehmen sie nach kurzer Zeit eine bräunliche Farbe an. Nach 48 Stdn. betrug der Jodgehalt, nach der Methode von Grünsteidl<sup>10)</sup> durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff-Toluol und Titration mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfat bestimmt, 0,16%.

Gegen die Annahme, daß die Violettfärbung der bei Gegenwart von KJ abgeschiedenen Cuprorhodanid-Niederschläge von adsorbiertem Jod herrührt, spricht aber vor allem folgende Tatsache. Bei Herabsetzung der  $H_2SO_4$ - oder der KJ-Konzentration gelangt man zu  $CuSO_4$ -KSCN-KJ-Gemischen, die kein freies Jod enthalten und aus denen sich trotzdem schön violette Niederschläge abscheiden (vergl. Tab. 3). Ja es besteht sogar die Tendenz, daß die Intensität und Reinheit der Violettfärbung mit steigendem  $J_2$ -Gehalt der Lösung, dem ja die „adsorbierte“ Jodmenge symbar sein müßte, abnehmen. Dagegen ist die Adsorption geringer Jodmengen in Reaktionsgemischen, die freies Jod enthalten, offenbar die Ursache eines Rötlich- oder Bräunlichwerdens der Färbung.

Trotzdem die Gegenwart von KJ im Reaktionsgemisch die Violettfärbung der Cuprorhodanid-Niederschläge bedingt, muß also die Annahme, daß adsorbiertes Jod Träger dieser Farbe ist, fallen gelassen werden. Dagegen sprechen verschiedene Argumente dafür, daß die Violettfärbung auf der Gegenwart geringer Mengen 2-wertigen Kupfers bzw. auf dem Vorliegen des Cu in 2 Wertigkeitsstufen beruht. Zunächst der Zusammenhang zwischen der Farbe der Niederschläge, der KJ-Konzentration und der „Stabilität“ der Lösungen. Ferner eine merkwürdige Analogie: Die violetten Cuprorhodanid-Niederschläge sind z. Tl. in der Nuance zum Verwechseln ähnlich den Niederschlägen von  $x.Zn[Hg(SCN)_4]$ ,  $y.Cu[Hg(SCN)_4]$ , die durch  $(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$  aus  $ZnSO_4$ -Lösungen bei Gegenwart bestimmter, sehr geringer Mengen Cu(II) ausgefällt und zum Nachweis von Kupfer benutzt werden. So sieht z. B. das durch 1-tägiges Stehenlassen eines Gemisches von 27 Millimol/l  $CuSO_4$ , 60 Millimol/l KSCN, 550 Millimol/l  $H^+$  und 2 Millimol/l KJ abgeschiedene violette Cuprorhodanid zum Verwechseln ähnlich dem komplexen Quecksilberrhodanid, das nach der Vorschrift von Golse<sup>11)</sup> aus einem Gemisch von 10 ccm  $CuSO_4$ -Lösung (0,0013 Millimol/l Cu) und 0,5 ccm

<sup>8)</sup> De Boer, Ztschr. physikal. Chem. 18, 49 [1932].

<sup>9)</sup> Monatsh. Chem. 63, 99 [1933]; 64, 41, 53 [1934].

<sup>10)</sup> Mikrochemie 12, 181 [1932].

<sup>11)</sup> Bull. Soc. Pharmaz., Bordeaux 71, 16 [1933].

2-proz. Lösung von  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (= etwa 0.035 Millimol Zn) durch Zusatz von 2.5 ccm Hg-Salz-Lösung (8 g  $\text{HgCl}_2$  und 9 g  $\text{NH}_4\text{SCN}$  auf 100 ccm) ausgefällt wird. Als Chromophor in diesem Komplexsalz betrachtet Montequi den Komplex

$$\begin{array}{ccc} \text{SCN} & \text{Cu} & \text{SCN}^{11a)} \\ \text{SCN} & & \text{SCN} \end{array}$$

Wegen der weitgehenden Übereinstimmung des Cu- und SCN'-Gehaltes des weißen Cuprorhodanids a und der violetten Präparate kann Cu(II) bzw. der farbgebende Cu(II)-Komplex jedenfalls nur in geringen Mengen vorhanden sein, die sich im Röntgen-Diagramm nicht durch eigene Linien bemerkbar machen werden. Trotzdem wurde eine Anzahl violetter Präparate röntgenographisch untersucht um festzustellen, ob die Färbung mit Gitterstörungen oder anderen charakteristischen Veränderungen im Diagramm verbunden ist. Es ergab sich dabei (vergl. Tab. 4), daß die ersten Fraktionen der bei der freiwilligen Zersetzung KJ-haltiger Cuprirhodanid-Lösungen abgeschiedenen gefärbten Cuprorhodanid-Niederschläge teilweise das Diagramm von a, teilweise ein Mischdiagramm von a und b (Fig. 1,  $\delta$ ) geben, daß daneben aber eine Anzahl neuer Linien auftritt (vergl. Tab. 1 u. Fig. 1,  $\epsilon$ ), von denen eine Doppellinie (Nr. 3 in Tab. 1) besonders charakteristisch ist. Die neu hinzukommenden Linien sind weder mit denjenigen des Cuprirhodanids (s. oben) noch mit denjenigen des Cuprojodids (Tab. 2 u. Fig. 1,  $\zeta$ ) identisch; auch ist ihre Intensität bei einigen Präparaten so groß, daß sie in Anbetracht der weitgehenden Übereinstimmung der analytischen Zusammensetzung der weißen und violetten Präparate nicht von einer Fremdschubstanz herrühren können. Wir schreiben sie daher einem Gittertyp c des Cuprorhodanids zu, in Übereinstimmung mit dem mikroskopischen Befund, daß in diesen Präparaten neben dem Krystalltyp a oder b eine davon verschiedene, wahrscheinlich hexagonale Krystallart erkennbar ist. Sie ist wesentlich feinkrystalliner und nur unter Anwendung der stärksten Vergrößerung erkennbar; wahrscheinlich optisch einachsig, positiv; Brechung sehr hoch. Da der optische Charakter der Krystallart c mit demjenigen der Krystallart a übereinstimmt, und eine quantitative Messung der Brechungsindizes nicht möglich war, ist natürlich nicht mit absoluter Sicherheit zu sagen, daß es sich um 2 verschiedene Krystallarten und nicht um 2 verschiedene Ausbildungsformen der gleichen Krystallart handelt. Im Gegensatz zu den Typen a und b konnte Typ c bisher nicht isoliert erhalten werden. Das Auftreten der Violettfärbung ist offenbar an das Auftreten der c-Modifikation geknüpft. Eine quantitative Beziehung zwischen der Intensität der Färbung und der Intensität der c-Linien besteht jedoch nicht.

Die zweiten Fraktionen (vergl. Tab. 4) geben denselben Diagramm-Typ wie die betr. erste Fraktion, wenn beide in der Farbe ungefähr übereinstimmen; jedoch besteht die Tendenz zur Abnahme der relativen Menge an c bei Mischdiagrammen von b und c<sup>12)</sup> und zur Abnahme von a bei Mischdiagrammen von a und b. In den röntgenographisch untersuchten Fällen, wo sich nach

<sup>11a)</sup> Anal. Soc. Españ. Física. Quim. 25, 52 [1927].

<sup>12)</sup> In der Erwartung, daß allenfalls die allerersten Niederschläge die Modifikation „c“ rein enthielten, wurden bei einer Probe die sehr geringen Substanzmengen untersucht, die sich in der ersten Stunde niederschlugen. Das Röntgen-Diagramm dieser Probe stimmt aber praktisch mit dem der späteren Fraktion überein.

Tabelle 4.

## Röntgen-Diagramm gefärbter Cuprorhodanid-Niederschläge.

Zusammensetzung der Lösung Millimol/l	Nr. d. Fraktion	Abscheidungs- dauer in Tagen	Farbe	Diagramm-Typ
Cu: 27.2 .....	1	1	violett	a + c ((+ a))
H: 550 .....				
KSCN: 60 .....				
KJ: 2 .....				
Cu: 13.7 .....	1	3	hellviolett	a + c
H: 277.5 .....	2	3	braun	a
KSCN: 30 .....				
KJ: 2 .....				
Cu: 6.83 .....	1	1	grauviolett	a + c
H: — .....	2	6	„	b > c
KSCN: 15 .....				
KJ: 1.0 .....				
Cu: 13.7 .....				
H: — .....	1	1	schönviolett	a + c (+x)*
KSCN: 30 .....	2	6	hellviolett	b > c
KJ: 0.5 .....				
Cu: 13.7 .....				
H: — .....	1	1	violett	a + c
KSCN: 30 .....				
KJ: 2.0 .....				
Cu: 6.86 .....	1	3	hellviolett	a (+c)
H: 552 .....	2	4	hellbraun	b (+a)**
KSCN: 60 .....				
KJ: 0.5 .....				
Cu: 13.7 .....	1	3	schönviolett	a + b (+c)
H: 275 .....	2	4	„	a + b (+c)
KSCN: 30 .....	3	4	braunviolett	b
KJ: 0.25 .....				
Cu: 13.7 .....	1	6	violett	a + b' (+c)**
H: 275 .....	2	6	„	a + b (+c)
KSCN: 30 .....				
KJ: 0.5 .....				

\*) Eben noch vermeßbare Linien, die nicht mit Sicherheit einer der anderen Krystallarten zugeschrieben werden können.

\*\*) Die Gegenwart der eingeklammerten Modifikation war nur mikroskopisch feststellbar. b' bedeutet Auftreten der Doppellinie bei  $2p = 27$  mm.

einer violetten 1. Fraktion langsam noch geringe Mengen eines bräunlichen Niederschlages abgeschieden hatten, zeigte letzterer das Diagramm der b-Modifikation allein. Seine Linien sind allerdings unschärfer als bei dem weißen, durch Reduktion von Cuprirhodanid mit Thiosulfat erhaltenen Cuprorhodanid vom gleichen Typ (Diagramm  $\beta$ ); offenbar wird bei der Abscheidung dieser Niederschläge aus den Lösungen, die ja relativ viel freies

Jod enthalten (s. oben), Jod an die wachsenden Krystallflächen adsorbiert und ins Gitter eingebaut<sup>13)</sup>. Die mikroskopische Untersuchung einer braunen 2. Fraktion, die im Röntgen-Diagramm nur die b-Linien erkennen ließ, zeigte noch vereinzelt Krystalle vom Typ a; überwiegend besteht das Präparat aus gut ausgebildeten Krystallen der Modifikation b mit hoher Brechung (über 1.74); optisch 2-achsig, mittlerer Achsenwinkel, hohe Doppelbrechung, optischer Charakter positiv, wahrscheinlich rhombisch.

Bei den violetten Präparaten, die Mischdiagramme von a und c liefern, zeigt auffälligerweise das Diagramm von a gegenüber dem Diagramm des reinen, weißen Cuprorhodanids von gleichem Typus (Diagramm  $\alpha$ ) gewisse Veränderungen, insbesondere erscheint die „Doppellinie“ (Nr. 2 in Tab. 1) als einheitliche, allerdings verbreiterte Linie, etwa im Schwerpunkte der früheren Doppellinie. In Übereinstimmung mit der mikroskopischen Untersuchung läßt diese Veränderung des Diagramms von a bei gleichzeitiger Gegenwart von c folgende Deutung als möglich erscheinen: Die Modifikation c hat gewisse Grundzüge, also etwa den Aufbau bestimmter Schichten, mit der Modifikation a gemeinsam. Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, daß bestimmte Linien in beiden Modifikationen ungefähr an der gleichen Stelle und in gleicher Intensität, nur mit geringen Verschiebungen (Doppellinie) auftreten. Das Auftreten neuer Linien wäre dann gewissen Veränderungen gegenüber a, also etwa einer vergrößerten Identitätsperiode in einer Richtung, zuzuschreiben.

Zusatz von KJ- zu Cuprirhodanid-Lösungen ruft also 3 Erscheinungen hervor: 1) Die Bildung violett gefärbter Cuprorhodanid-Niederschläge; 2) das Auftreten einer anderen („c-“) Modifikation des Cuprorhodanids und 3) eine Beschleunigung der Zersetzung des Cuprirhodanids, wahrscheinlich unter Änderung des Reaktionsmechanismus. Es liegt nahe, diese 3 Erscheinungen auf eine gemeinsame Ursache zurückzuführen, umso mehr als zwischen der durch KJ veranlaßten Instabilität und dem Auftreten der c-Modifikation ein deutlicher Parallelismus besteht: diejenigen Präparate, die die c-Linien nur sehr schwach zeigen (in Tab. 4 eingeklammert), zersetzen sich auch bei Gegenwart von KJ nur langsam, während bei den übrigen Präparaten die Instabilität ungefähr in der gleichen Reihenfolge zunimmt wie die Intensität der c-Linien. In einer früheren Mitteilung<sup>4)</sup> wurde der Einfluß von KJ auf die Stabilität der Cuprirhodanid-Lösungen so gedeutet, daß sich in den jodidhaltigen Gemischen primär jodidhaltige komplexe Anionen bilden, deren Stabilitätsverhältnisse andere sind als diejenigen der in den jodidfreien Lösungen vorliegenden  $\text{Cu}(\text{SCN})_4$ -Komplexe, und deren Zersetzung wahrscheinlich auch einen anderen Weg nimmt. So ist z. B. sehr wohl denkbar, daß bei der Zersetzung in Gegenwart von KJ intermediär Cupri-Cupro-Komplexe entstehen, deren Bildung bei Abwesenheit von KJ nicht möglich ist, indem entweder Jodid selbst an der Komplexbildung teilnimmt oder die Umsetzung des Jods oder Jodids mit den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, über das die „Hydrolyse“ des Dirhodans verläuft, das Auftreten solcher Komplexe zur Folge hat. Vielleicht wirken dann solche

<sup>13)</sup> Auch das Diagramm des bei Gegenwart von etwas KJ aus Cuprirhodanid-Lösung durch Thiosulfat gefällten Cuprorhodanids weist — wahrscheinlich aus demselben Grunde — unschärfere Linien auf, als das bei Abwesenheit von KJ durch Thiosulfat reduzierte weiße Präparat.

Komplexe als Keime für die Entstehung der c-Modifikation, in deren Gitter sie eingelagert werden und dann als Chromophore die violette Farbe verursachen. Daß sie nach dieser Vorstellung (und entsprechend dem analytischen Befunde) nur als accessorische Bestandteile der c-Modifikation auftreten, ist vielleicht der Grund dafür, daß die Farbintensität nicht eindeutig als Funktion der Menge von c gefunden wurde. — Bei höheren KJ-Konzentrationen tritt die durch KJ „katalysierte“ Zersetzung des Cuprirhodanids, die unter Regeneration des KJ<sup>4)</sup> und — gemäß obiger Vorstellung — über die Bildung von Cupro-Cupri-Komplexen verläuft, hinter der Reaktion nach dem bekannten Schema:  $2 \text{Cu}(\text{SCN})_2 + 2 \text{KJ} \rightarrow \text{Cu}_2(\text{SCN})_2 + 2 \text{KSCN} + \text{J}_2$  zurück. Wenn daher die Farbe der Niederschläge mit der Bildung von Cupri-Cupro-Komplexen im Verlauf der durch KJ katalysierten Zersetzung zusammenhängt, so wird mit steigender KJ-Konzentration die Violettfärbung, ebenso wie die „Instabilität“<sup>4)</sup>, durch ein Optimum gehen; dies ist tatsächlich der Fall. Dagegen führt die nach obigem Schema mit der Jodid-Konzentration zunehmende Konzentration der Gemische an freiem Jod zu einer steigenden Adsorption von Jod oder zu einem Einbau von Jod in das Gitter des sich abscheidenden Cuprorhodanids, wobei durch Mischung eines verschieden intensiven Violett und eines verschieden intensiven Brauns oder Gelbs die verschiedensten sandfarbenen, bräunlichen und braunvioletten Nuancen zustande kommen können. Dabei ist auch wohl denkbar, daß in diesen jodhaltigen Niederschlägen eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Arten von Chromophoren oder die Bildung von Cupro-Cupri-rhodanid-jodid-Komplexen die Mannigfaltigkeit der Färbungen noch erhöht.

## 292. Horst Böhme: Zur Kenntnis der $\alpha$ -halogenierten Thioäther (I. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai 1936.)

Zur bequemen Einführung von Äthergruppen in die verschiedenartigsten Verbindungen dienen seit langem die  $\alpha$ -halogenierten Äther, und hier besonders die Halbacetal-halogenide des Formaldehyds, die man leicht durch Kondensation von Formaldehyd und Alkohol mit Halogenwasserstoff erhalten kann. Es war nun naheliegend, zu versuchen, ob beim Ersatz der Alkohole durch Mercaptane die entsprechenden Halbmercaptal-halogenide erhalten werden. Diese  $\alpha$ -halogenierten Thioäther müßten, wie die Sauerstoff-Analoga, durch ein sehr reaktionsfähiges Halogen<sup>1)</sup> ausgezeichnet und zu den verschiedenartigsten Umsetzungen befähigt sein. Aromatische Vertreter dieser Klasse wurden zum erstenmal vor einigen Jahren von Schönberg und Mitarbeitern<sup>2)</sup> auf ganz andere Art erhalten<sup>3)</sup>.

Die Darstellung der Halbmercaptal-chloride des Formaldehyds gelingt leicht, wenn man in die Aufschwemmung von Polyoxymethylen

<sup>1)</sup> vergl. Kirner (Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 2446 [1928]), der vergeblich versuchte, Chlormethyl-methyl-sulfid herzustellen.

<sup>2)</sup> B. **62**, 1663 [1929]; B. **63**, 3102 [1930].

<sup>3)</sup> durch Einwirkung von Diazomethan auf Aryl-schwefel-halogenide.