

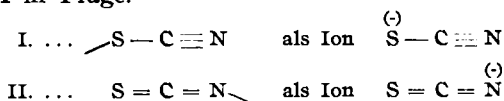
## 24. Josef Goubeau und Otto Gott: Die Raman-Spektren einiger Rhodanverbindungen und die Struktur der Rhodanid-Gruppe.

[Aus d. Allgem. Chem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 8. Januar 1940.)

An Hand der Raman-Spektren verschiedener Verbindungen der Cyanat-Gruppe konnte nachgewiesen werden, daß die Struktur dieser Gruppe weitgehend vom Bindungspartner abhängig ist<sup>1)</sup>, bei polarer Bindung, also im Ion, liegt die Oxynitril-Form vor, während bei unpolarer Bindung die Carbimid-Form bevorzugt ist. In komplexen Quecksilbercyanaten konnten beide Isomeren dargestellt und chemisch<sup>2)</sup> und spektroskopisch identifiziert werden. Mesomerie war nicht zu beobachten.

Im folgenden soll über eine entsprechende Untersuchung der Rhodanid-Gruppe berichtet werden. Von den möglichen Strukturen dieser Gruppe kommen nach allen bisherigen Erfahrungen an ähnlichen Molekülen und auf Grund des chemischen Verhaltens nur die beiden gestreckten Konfigurationen I und II in Frage.



Diese beiden Formen finden sich in den zwei Reihen der Ester des Rhodanwasserstoffs verwirklicht. Die Struktur I der normalen Rhodanide und II der Isorhodanide oder Senföle wurde durch klassische Untersuchungen der organischen Chemie sichergestellt und später durch Parachor<sup>3)</sup> und Dipol-Messungen<sup>4)</sup> bestätigt. Dem Rhodan-Ion im Kaliumrhodanid wurde von A. Langseth, J. R. Nielsen und J. U. Sörensen<sup>5)</sup> auf Grund des Raman-Spektrums die Form I zugeschrieben mit der negativen Ladung am Schwefelatom. Aus den daraus berechneten Kraftkonstanten  $f_{\text{O}=\text{N}} = 14.6$  und  $f_{\text{S—O}} = 5.34$  dyn/cm, die von den sonst üblichen Werten für  $f_{\text{S—O}} \sim 3.0$  und  $f_{\text{O}=\text{N}} \sim 17.0$  dyn/cm stark in Richtung auf die Werte der entsprechenden Doppelbindungen  $f_{\text{S=O}} \sim 7.5$  und  $f_{\text{O=N}} \sim 12.0$  dyn/cm abweichen, zogen J. W. Linnet und H. W. Thompson<sup>6)</sup> den Schluß, daß Mesomerie der beiden möglichen Formen I und II vorliegt.

Zur Ergänzung und Vervollständigung dieser Befunde wurden die Raman-Spektren einiger weiterer Rhodanverbindungen aufgenommen. In Tafel I ist das bisher unbekannte Spektrum des Methylsenföles mit den Spektren von Äthylsenföl und Methyl- und Äthylrhodanid zusammengestellt. Als Linien der Isorhodangruppe dürfen die Linien bei 1080 und 2100  $\text{cm}^{-1}$  betrachtet werden. Aus dem Auftreten von zwei Linien bei 2100  $\text{cm}^{-1}$  hatte A. Dadiou<sup>7)</sup> aus heute nicht mehr gültigen und auch von ihm nicht mehr vertretenen Gründen auf die Anwesenheit einer dreifachen Bindung in den Senfölen geschlossen und unter anderen auch eine ringförmige Struktur

<sup>1)</sup> J. Goubeau, B. **68**, 912 [1935].

<sup>2)</sup> L. Birckenbach u. H. Kolb, B. **68**, 895 [1935].

<sup>3)</sup> W. Perschke, B. **62**, 3054 [1929].

<sup>4)</sup> E. Bergmann u. M. Tschudnowsky, Ztschr. physik. Chem. (B) **17**, 102 [1932].

<sup>5)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **27**, 100 [1934].

<sup>6)</sup> Journ. chem. Soc. London **1937**, 1399.

<sup>7)</sup> Monatsh. Chem. **57**, 437 [1931].

diskutiert. Die Erweiterung unserer Kenntnisse der Frequenzen eines derartigen Systems erklärte später das Auftreten einer Linie bei  $2100\text{ cm}^{-1}$ , auch bei einer Anordnung der Atome, wie sie von der organischen Chemie bei den Senfölen angenommen wurde. Einer besonderen Erklärung bedarf lediglich die Aufspaltung dieser Linie. Diese läßt sich auf eine zufällige Fermi-Entartung zurückführen, indem  $2\omega_1 = \omega_3$  ist ( $2 \times 1087 = \frac{1}{2} (2106 + 2218)$ ) bzw.  $2 \times 1069 = \frac{1}{2} (2107 + 2183)$ ).

Tafel 1.

Raman-Spektren von Methyl- und Äthyl-Senföl und Methyl- und Äthyl-Rhodanid.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{—N=C=S}^7)$	$\text{CH}_3\text{—N=C=S}$	$\text{CH}_3\text{—S—C}\equiv\text{N}^8)$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—C}\equiv\text{N}^7)$
384 (2)		189 (10)	164 (4)
			328 (2)
645 (7)	645 (8)	455 (1)	
	689 (0)	675 (7)	626 (5)
796 (2)		697 (5)	
935 (3)		769 (0)	
<b>1069</b> (6)	<b>1087</b> (6)		967 (4)
1283 (1)		1252 (00)	1112 (2)
1340 (3)	1314 (0)	1318 ( $\frac{1}{2}$ )	
1454 (4)	1418 (8)	1430 (1)	1440 (2)
	1491 (1)		
<b>2107</b> (3)	<b>2106</b> (4)		
<b>2183</b> (2)	<b>2218</b> (4)	2153 (10)	2152 (7)
2878 (4)		2821 (00)	
2914 (3)			
2945 (10)	2933 (8)	2940 (10)	2934 (6)
2986 (4)	2985 (4)	3015 (4)	2970 (3)

Besonderes Interesse beansprucht die freie Säure. Da die Aufnahmen des festen Rhodanwasserstoffes bei  $-50^\circ$  nur einige sehr zweifelhafte Linien ergaben, aus denen kein eindeutiger Schluß zu ziehen war, so wurden Lösungen des Rhodanwasserstoffes in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. Während die Ergebnisse in Tetrachlorkohlenstoff leicht auszudeuten sind, neben unveränderten Linien des Lösungsmittels lassen sich die Linien des Rhodanwasserstoffes gut erkennen, treten in Äther starke Wechselwirkungen zwischen Lösungsmitteln und Säuren ein, die eine weitgehende Veränderung des Spektrums von Äther zur Folge haben. Nach G. Briegleb und W. Lauppe<sup>9)</sup> ist dies bei Chlor- und Bromwasserstoff auf die Bildung von Oxan-Verbindungen zurückzuführen. Auch beim Rhodanwasserstoff liegen ähnliche Verbindungen vor, da auch hier das Spektrum des Äthers stark verändert ist und keine Linie der N—H- oder S—H-Bindung aufgefunden werden konnte. Deshalb sind die Ergebnisse in äther. Lösungen in Tafel 2 den Spektren des reinen Äthers und von äther. Lösungen von Chlor- und Bromwasserstoff gegenübergestellt. Daraus ergeben sich als Linien der Rhodanid-

<sup>8)</sup> L. Kahovec u. K. W. F. Kohlrausch, Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 421 [1937].

<sup>9)</sup> Ztschr. physik. Chem. (B) **37**, 260 [1937].

Gruppe die Frequenzen 801 und 2017  $\text{cm}^{-1}$ . Während die zweite Linie vollständig einwandfrei ist, können gegenüber der Linie 801  $\text{cm}^{-1}$  Bedenken bestehen. Bestimmend für ihre Zuordnung zur Rhodan-Gruppe ist ihre hohe Intensität, da weder Äther noch die Lösungen der Halogenwasserstoffe eine ähnlich starke Linie in dieser Gegend besitzen. Die mittlere Linie des Äthers 840  $\text{cm}^{-1}$  ist in der Chlorwasserstoff-Lösung bereits merklich geschwächt und in der Bromwasserstoff-Lösung gerade noch zu beobachten. Da sich in den Spektren die Rhodanwasserstoff- und Bromwasserstoff-Lösung sonst weitgehend ähnlich sind, entsprechend der auch bei anderen Eigenschaften festgestellten großen Ähnlichkeit der Rhodanid-Gruppe mit Brom<sup>10)</sup>, so kann die Linie 801  $\text{cm}^{-1}$  nicht der Oxan-Verbindung, sondern der Rhodanid-Gruppe zugeordnet werden. Die Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff ergaben die Frequenzen 848 und 2038  $\text{cm}^{-1}$  für den Rhodanwasserstoff; ähnliche Werte lieferte auch eine Lösung in Schwefelkohlenstoff.

Tafel 2. Raman-Spektren von Diäthyläther und Lösungen von Chlor-, Rhodan- und Brom-Wasserstoff in demselben

Äther	Äther + HCl <sup>9)</sup>	Äther + HNCS	Äther + HBr <sup>9)</sup>
	327 (1)	323 (4)	303 (1)
438 (4)	418 (2)	433 (4)	406 (5)
493 (0)	491 (3)	483 (1)	470 (1)
		687 (2)	678 (1)
	767 (2)		
798 (0)		801 (6)	
840 (3)	823 (2)		830 (0)
927 (1)	955 (2)	922 (4)	920 (0)
1026 (1)	997 (3)	1012 (1)	996 (4)
	1058 (1)	1085 (2)	1071 (1)
1148 (3)			1137 (0)
1270 (2)	1270 (3)	1267 (2)	1263 (1)
1355 (0)			
1455 (3)	1450 (7)	1448 (4)	1459 (6)
1478 (0)			
		2017 (4)	
2692 (1)			
2730 (0)			
2806 (2)			
2866 (8)	2878 (1)	2860 (2)	2866 (0)
2930 (10)	2942 (10)	2922 (8)	2940 (10)
2978 (4)	2981 (10)	2968 (8)	2984 (10)

In Tafel 3 sind die Frequenzen der Rhodanid-Gruppe in den wichtigsten bisher untersuchten Verbindungstypen und die daraus ermittelten Bindekräfte und Atomabstände zusammengestellt. Zum Vergleich sind noch die aus den normalen Bindekräften berechneten Frequenzen angeführt, die also den beiden Grenzformen I und II, und zwar der Ionenform entsprechen.

<sup>10)</sup> L. Birckenbach u. K. Huttner, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **190**, 1, 27, 38 [1930].

Tafel 3. Frequenzen, Bindekräfte und Atomabstände verschiedener Rhodanverbindungen.

	$\omega_1$	$\omega_2$	$f_{S-C}$	$f_{C-N}$	$r_1$	$r_2$
(-)						
S—C≡N .....	590	2190	3.0	17.0	1.82	1.16
Methylrhodanid .....	697	2153	4.5	13.0	1.69	1.21
Quecksilberrhodanid .....	715	2104	4.7	15.2	1.67	1.18
Kaliumrhodanid .....	747	2066	5.3	14.6	1.64	1.19
Bariumrhodanid .....	776	2053	5.8	13.9	1.61	1.20
Rhodanwasserstoff in Äther .....	801	2017	6.3	13.3	1.59	1.21
Rhodanwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff .....	848	2038	7.2	13.1	1.56	1.21
Methylsenföl .....	1087	2162	7.8	13.6	1.54	1.21
(-)						
S = C = N .....	860	2010	7.5	13.0	1.55	1.21

Mit Ausnahme der beiden Ester sind alle Bindekräfte mit Hilfe der Ansätze für ein gestrecktes Dreimassenmolekül berechnet<sup>11)</sup>. Eine Zusatzkraft  $f_{13}$ , die höchstens geschätzt werden könnte, wurde nicht angenommen, da für die Zwecke der vorliegenden Arbeit vergleichbare Werte vollständig genügen. Für Kalium- und Barium-Rhodanid und die Lösung in Tetrachlorkohlenstoff gelten die benutzten Ansätze weitgehend. Dagegen bedeuten sie beim Quecksilberrhodanid und auch bei der äther. Lösung des Rhodanwasserstoffs nur eine Näherung an die tatsächlichen Verhältnisse, da die Gruppe in diesen beiden Fällen sicher nicht in reiner Ionenbindung vorliegt, sondern in einer Übergangsform zur Elektronenbindung. Die Kraftkonstanten der Ester wurden unter der vereinfachenden Annahme eines gestreckten Viermassenmoleküls berechnet. Beim Methylrhodanid ergaben sich aus den Frequenzen 675, 697 und 2153  $\text{cm}^{-1}$  neben den in Tafel 3 angeführten Kräften für die Bindung  $\text{CH}_3\text{—S } f_{C-S} = 3.9 \text{ dyn/cm}$ , beim Methylsenföl aus 645, 1087 und 2162  $\text{cm}^{-1}$  für die  $\text{CH}_3\text{—N}$ -Bindung  $f_{C-N} = 4.7 \text{ dyn/cm}$ . Die Vernachlässigung der Winkelung der Moleküle bedeutet eine Unsicherheit der  $f$ -Werte, die beim Rhodanid größer ist als beim Senföl, da der Winkel am Schwefel stärker von  $180^\circ$  abweicht, wie auch die starke Deformationsschwingung 189  $\text{cm}^{-1}$  erkennen läßt, die beim Methylsenföl fehlt.

Zur Sichtbarmachung des Zusammenhangs zwischen Bindekraft und Atomabstand sind in Tafel 3 die nach einer Beziehung von R. M. Badger<sup>12)</sup> berechneten Atomabstände angeführt.

$$r_1 = 1.48 (1/f_{S-C})^{1/4} + 0.79; \quad r_2 = 1.48 (1/f_{C-N})^{1/4} + 0.58$$

Die Konstanten dieser Gleichungen wurden in Abweichung von R. M. Badger aus bekannten Daten für Atomabstände und Bindekräfte ermittelt. Sie ergaben für alle kontrollierbaren Fälle Übereinstimmung mit experimentell gemessenen Werten.

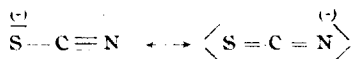
Nach Tafel 3 entsprechen die Bindekräfte im Methylsenföl und im Rhodanwasserstoff der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung den Werten, die für die Struktur II zu erwarten sind. Beachtenswert und auffällig im Gegensatz zur Cyanat-Gruppe ist jedoch die Tatsache, daß sich die Werte der Bindekräfte der übrigen Verbindungen keineswegs mit den für Struktur I zu erwartenden Werten decken. Es finden sich nur solche, die zwischen den Werten der Strukturen I und II liegen. Nach allen bisherigen Erfahrungen

<sup>11)</sup> K. W. F. Kohlrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Erg.-Bd. 64 usw., 127 usw., J. Springer, Berlin 1938.

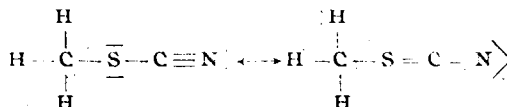
<sup>12)</sup> Journ. chem. Physics 2, 128 [1934]; 3, 710 [1935].

muß dies als Mesomerie verschiedener elektromerer Formen gedeutet werden, die nach B. Eistert<sup>13)</sup> formuliert werden können:

für das Ion



für das Methylrhodanid



Die freie Säure besitzt demnach in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung die Struktur II, innerhalb der Fehlergrenze ohne erkennbare Mesomerie. In äther. Lösung und ähnlich wohl in allen anderen polaren Lösungsmitteln, tritt Mesomerie auf, da sich die Bindekräfte in Richtung gegen die Struktur I ändern. Würde ein tautomeres Gemisch vorliegen, so müßten die nahezu unveränderten Linien der Formen I und II nebeneinander vorkommen, je nach dem Lösungsmittel mit wechselndem Intensitätsverhältnis. Bei chemischen Umsetzungen mesomerer Substanzen können Reaktionsprodukte der beiden Grenzformen in wechselndem Verhältnis auftreten, je nach deren Reaktionsgeschwindigkeiten. Damit finden die sich stark widersprechenden Angaben über die Umsetzung des Rhodanwasserstoffs ihre volle Erklärung. So erhielten L. Birckenbach und K. Kraus<sup>14)</sup> bei der Anlagerung an Cyansäure ausschließlich das Carbamidsäure-isorhodanid, während M. S. Kharash, E. M. May und F. R. Mayo<sup>15)</sup> bei der Anlagerung an Isobutylen ein Gemisch von tertiärem Butylrhodanid (32%) und tertiärem Butyl-isorhodanid (62%) fanden. Schließlich erhielten F. C. Palazzo und G. Scelsi<sup>16)</sup> bei der Einwirkung von Diazomethan auf eine äther. Lösung von Rhodanwasserstoff ausschließlich Methylrhodanid, was vielfach als Beweis für die Struktur I des Rhodanwasserstoffs herangezogen wurde. In diesem Fall überwiegt jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit der stärker sauren Form I, so daß die alleinige Bildung des Methylrhodanids verständlich wird, trotz des Vorliegens von Mesomerie. Auch die Polymerisationserscheinungen des Rhodanwasserstoffs, die M. Battegay und E. Hégazi<sup>17)</sup> zur Annahme eines tautomeren Gemisches führten, lassen sich durch Mesomerie erklären. Nach diesen beiden Autoren bestehen Anhaltspunkte, daß bei höherer Temperatur eine Annäherung an die reine Form II erfolgt, wofür auch das Verhalten der Ester und des Ammoniumrhodanids spricht, die sich bei ungefähr 180° in die Form II umwandeln. Diese Frage soll experimentell nachgeprüft werden. Für die Struktur des festen Rhodanwasserstoffs läßt sich aus den wenigen, sehr zweifelhaften Linien höchstens das Vorliegen einer polymeren Form ableiten, da die beiden Frequenzen der Rhodanidgruppe in der gleichen Richtung wie beim Methylsenföl verschoben sind, was eine unpolare Bindung an eine andere Atomgruppe andeutet.

<sup>13)</sup> Tautomerie und Mesomerie. F. Enke, Stuttgart 1938.

<sup>14)</sup> B. 71, 1492 [1938].

<sup>15)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. 59, 1580 [1937].

<sup>16)</sup> Gazz. chim. Ital. 38 I, 659 [1908].

<sup>17)</sup> Helv. chim. Acta 16, 999 [1933].

In den Salzen, einschließlich des Quecksilbersalzes — vom Silbersalz konnten keine verwertbaren Spektren erhalten werden —, liegen dagegen Strukturen vor, die eine starke Annäherung an die Form I bedeuten. Eine vollständige Übereinstimmung mit den erwarteten Bindekräften tritt allerdings in keinem Falle ein, so daß auch bei den Salzen, also beim Rhodan-Ion, Mesomerie angenommen werden muß. Dabei ist jedoch zu betonen, daß bei der Beurteilung einer vorhandenen Mesomerie die Größe der Bindekraft  $f_{C-N}$  von größerer Bedeutung ist, da sich die übrigen Bindekräfte, z. B. H, C, N, Cl, Br, J, immer etwas erhöhen, wenn an die Stelle einer Methylgruppe die Cyangruppe tritt<sup>11)</sup>. Soweit die Bindekräfte des Methylrhodanids wegen der vereinfachten Rechenweise einen Schluß zulassen, liegt auch dort nicht die reine Form I vor. Mesomerie wird auch durch die Umwandlung bei 180° in die Form II wahrscheinlich, woraus auf eine Verlagerung des Schwerpunktes in Richtung gegen Struktur II bei höherer Temperatur geschlossen werden darf. Vielleicht sind auch die abweichenden Werte des Bariumrhodanids (Tafel 3) auf höhere Temperaturen während der Aufnahme zurückzuführen.

Der Vergleich mit der Cyanat-Gruppe zeigt als wesentlichen Unterschied gegenüber der Rhodangruppe den Mangel einer Mesomerie. Bei der Cyanatgruppe können die beiden Formen streng getrennt beobachtet werden, ihr Auftreten ist an eine bestimmte Art der Bindung geknüpft, die aus den Frequenzen berechneten Bindekräfte entsprechen ziemlich genau den reinen Formen I und II; bei der Rhodan-Gruppe dagegen zeigen die Bindekräfte alle möglichen Werte zwischen den Formen I und II. Dieser Unterschied muß im Charakter des Sauerstoff- und Schwefelatoms begründet sein, der sich vor allem in der Polarisierbarkeit äußert. Die Gegenwart des Sauerstoffatoms in der Cyanat-Gruppe bedingt eine Starre des Elektronengebäudes, eine geringe Verschiebbarkeit desselben, so daß die beiden möglichen stabilen Anordnungen höchstens ineinander umklappen können, wenn die Bindungsverhältnisse es erfordern, Zwischenzustände sind dadurch unmöglich gemacht.

Für die Elektronenanordnung und Struktur der beiden Ionen spielt die Elektronen-Affinität eine wichtige Rolle. Da in der Cyanat-Gruppe das Sauerstoffatom sicher mit Abstand die größte Elektronen-Affinität besitzt, so wird das Elektron des Ions bevorzugt dort gebunden. Wegen der geringeren Elektronen-Affinität des Stickstoffs kommt Struktur II kaum in Frage. Schließlich ist eine Mesomerie durch die Starre des Elektronengebäudes verhindert. Beim Rhodan-Ion dagegen ist die Elektronen-Affinität des Schwefels gegenüber der des Sauerstoffs merklich verringert (vergl. die Halogene), so daß der Unterschied zwischen Schwefel und Stickstoff nicht mehr so groß ist wie zwischen Sauerstoff und Stickstoff. Dadurch besitzen beide Formen näherungsweise gleiche Stabilitäten. Dazu tritt die stärkere Polarisierbarkeit des Schwefels, so daß Mesomerie eintritt, bei der beide Formen ungefähr gleich anteilig sind. Deshalb wurde sogar für das Rhodan-Ion eine Anordnung mit einer Drei- und Fünf-Elektronenbindung in Vorschlag gebracht<sup>6)</sup>. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen zeigt auch das Selenocyan-Ion Mesomerie, während die Halogenocyane mit der großen Elektronen-Affinität der Halogene normale Werte für  $f_{C-N} = 16.8$  dyn/cm aufweisen<sup>11)</sup>.

Sind die Gruppen an ein organisches Radikal oder Wasserstoff gebunden, so ist in beiden Fällen die Struktur II die stabilere, beim Cyanat sind nur Ester

dieser Form bekannt, beim Rhodanid wandeln sich die Ester der Form I unter Wärmeabgabe in Form II um. Die Nichtexistenz des normalen Esters beim Cyanat, bzw. dessen Existenz beim Rhodanid kann bedingt sein durch das leichtere Umlappen der Cyanatgruppe, oder wahrscheinlicher durch das Auftreten von Mesomerie, die einen Ausgleich der inneren Spannung innerhalb der Gruppe ermöglicht und so das Umlappen verhindert.

### Beschreibung der Versuche.

Die benutzten Einrichtungen zur Aufnahme und Auswertung der Spektren sind bereits ausführlich an anderen Stellen beschrieben worden<sup>1)</sup>. Die bei den nachfolgenden Ergebnissen hinter den Frequenzen in Klammern angegebenen Intensitäten und Eigenschaften bedeuten: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = äußerst schwach und zweifelhaft; b = breit, sb = sehr breit, d = diffus.

Methylsenfö: Handelsprodukt, mehrfach destilliert, Schmp. 35°; die Aufnahme erfolgte bei 50° im geschmolzenen Zustand.

645 (st, sb), 689 (ss), 1087 (m), 1314 (ss, d), 1408 (st), 1491 (ss), 2105 (s), 2218 (s), 2933 (st), 2985 (s).

Rhodanwasserstoff: Die Probe wurde uns freundlicherweise von Hrn. Prof. Birckenbach zur Verfügung gestellt, der über die Darstellung des Produktes an anderer Stelle berichtet hat<sup>14)</sup>; die beiden Aufnahmen des festen, farblosen Produktes bei -60° ergaben nur äußerst schwache, schwer vermeßbare Linien.

735 (sss), 980 (sss), 2120 (sss).

Rhodanwasserstoff in Äther: Aus der vorhergehenden Probe wurde mit reinstem über Natrium getrockneten Äther eine ungefähr 50-proz. Lösung hergestellt; zwei Aufnahmen bei Zimmertemperatur ergaben klare, gut auswertbare Spektren.

323 (m), 433 (m), 483 (ss), 687 (s), 801 (st), 922 (m), 1012 (ss), 1085 (s), 1267 (s), 1448 (m), 2017 (m), 2860 (s), 2922 (sst), 2968 (sst).

Rhodanwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff: Die ungefähr 10-proz. Lösungen wurden erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Aufschlammung von Silberrhodanid in Tetrachlorkohlenstoff und nachfolgende Filtration; zwei Aufnahmen bei Zimmertemperatur ergaben neben den unveränderten Linien des Tetrachlorkohlenstoffs:

848 (s), 2038 (ss), 3590 (sss).

Rhodanwasserstoff in Schwefelkohlenstoff: Die 5-proz. Lösung wurde in der gleichen Weise wie die vorhergehende dargestellt; eine Aufnahme ergab neben den Linien des Schwefelkohlenstoffs:

870 (ss), 2099 (sss), 3430 (sss).

Quecksilberrhodanid: Das aus wäßr. Lösung umkrystallisierte Produkt wurde im festen Zustand aufgenommen.

261 (st), 336 (s), 715 (s), 2104 (st).

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Bergakademie Clausthal, Hrn. Prof. Dr. L. Birckenbach, danken wir für die Überlassung der Probe von reinem Rhodanwasserstoff und für die Bereitstellung von Institutsmitteln für die in seinem Institut ausgeführten Aufnahmen. Die übrigen Aufnahmen wurden durch eine großzügige Unterstützung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglicht, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.