

gekocht. Zur Vermeidung starker Schaumbildung wurden einige Tropfen Octylalkohol zugesetzt. Nun säuerte man mit konz. Salzsäure an und kochte nochmals 1 Stunde. Es schied sich ein Öl ab, das mit Äther aufgenommen wurde. Die äther. Lösung wurde 3-mal mit 2-n. NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser nachgewaschen und die über K_2CO_3 getrocknete Lösung im Vak. eingeeengt. Bei der Hochvak.-Destillation wurde ein Vorlauf bis $140^\circ/0.05$ mm aufgefangen. Die Hauptmenge ging bei $140\text{--}210^\circ/0.05$ mm über. Ausb. 44 g. Die beiden Hauptfraktionen aus der Hydrazinspaltung und der alkalisch-sauren Verseifung wurden vereinigt und nochmals im Hochvak. destilliert.

Vorlauf: bis $160^\circ/0.15$ mm: 5.0 g.

Hauptlauf: $160\text{--}180^\circ/0.15$ mm: 38.5 g.

Nachlauf: $180\text{--}250^\circ/0.15$ mm: 8.0 g.

Chaulmoogrylamin.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren brachten wir 66.5 g Chaulmoogrylbromid mit 25 g K_2CO_3 und 50 g Phthalimid zur Reaktion und erhielten 78.5 g eines dunkelbraun gefärbten Öles, das bald erstarrte und nach 2-maliger Umkrystallisation aus viel Methanol 30 g Chaulmoogrylphthalimid lieferte. Dieses wurde mit 3.7 g Hydrazinhydrat in 250 ccm siedendem Äthanol umgesetzt. Ausb. 11 g Rohprodukt. Bei der Destillation gingen bei 0.1 mm Druck zwischen 170 und 195° 8.5 g eines bei Zimmertemperatur erstarrenden Öles über. Die Hauptmenge siedet ziemlich konstant bei $185^\circ/0.1$ mm.

Der J. Liebig-Gesellschaft verdanken wir die Gewährung einer Studienbeihilfe für H. Rauen.

177. Deodata Krüger und Erich Tschirch: Zur Kenntnis des Cuprorhodanids, II. Mitteilung.

(Aus Berlin eingegangen am 28. Mai 1941.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ hatten Krüger, Büsser und Tschirch die Bildung von intensiv violetter Cuprorhodanid bei der langsamen Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen ($CuSO_4 + 2 KSCN$) in Gegenwart kleiner Mengen KJ beschrieben und festgestellt, daß außer der Färbung auch gewisse Änderungen im Röntgen-Diagramm gegenüber dem weißen Cuprorhodanid, das sich unter sonst gleichen Bedingungen aus jodidfreier Lösung abscheidet, auftreten. Insgesamt waren drei verschiedene Diagrammtypen aufgefunden worden, die drei verschiedenen Modifikationen des Cuprorhodanids zugeschrieben worden waren. Den einen Diagrammtyp zeigt das weiße Cuprorhodanid, das sich bei der freiwilligen Zersetzung verdünnter CuII-rhodanidlösungen in Abwesenheit von KJ bildet; es wurde als „Modifikation a“ bezeichnet. Einen anderen Diagrammtyp lieferte das weiße Cuprorhodanid, das bei der Reduktion von CuII-rhodanid-Lösungen mit Thiosulfat ausfällt; diese „Modifikation b“ tritt aber auch mit der Modifikation a gemischt in den späteren Stadien der freiwilligen Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen auf. Ein dritter Diagrammtyp, der außer den a-Linien noch eine Anzahl

¹⁾ B. 69, 1601 [1936] (gilt als I. Mitteil.).

anderer Linien, insbesondere eine intensive Doppellinie²⁾ aufweist, wurde schließlich bei den violetten Cuprorhodanid-Präparaten beobachtet, die sich bei der freiwilligen Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen in Gegenwart kleiner Mengen KJ abscheiden. Als einfachste Erklärung für das Auftreten dieser neuen Linien, und zwar in einem von Präparat zu Präparat wechselnden Intensitätsverhältnis gegenüber den a-Linien wurde die Existenz einer dritten Modifikation „c“ des Cuprorhodanids angenommen, die der a-Modifikation in wechselnden Mengen beigemischt ist. Bereits in der I. Mitteil. wurde jedoch auf einige andere Tatsachen hingewiesen, die die Existenz einer besonderen c-Modifikation fraglich und somit eine andere Deutung der röntgenographischen Befunde als notwendig erscheinen lassen. Zwischen dem Auftreten der „c-Linien“ im Diagramm von a und der Violettfärbung muß offenbar ein Zusammenhang bestehen, denn trotz weitgehender Abänderung der Fällungsbedingungen für das weiße Cuprorhodanid zeigten sich diese neuen Linien mit merklicher Intensität nur bei violetten Präparaten; eine auch nur annähernde Symbasie zwischen Farbintensität und Intensität der c-Linien bestand jedoch wiederum nicht. Die Neuartigkeit und Mannigfaltigkeit der Erscheinungen bezüglich des Auftretens der Färbungen einerseits und der verschiedenen Diagrammtypen andererseits ließen weitere Versuche in Verfolg der früher entwickelten Gedankengänge wünschenswert erscheinen.

1) Einfluß der Temperatur auf Farbe und Röntgendiagramm³⁾:

Wenn das Auftreten der neuen Linien im Diagramm der a-Modifikation des Cuprorhodanids tatsächlich der Gegenwart einer anderen Modifikation entspricht, so sollte sich bei Präparaten, die solche Mischdiagramme liefern, das Verhältnis der Intensitäten der a- und c-Linien mit der Temperatur ändern, da jeder Modifikation ein bestimmter Stabilitätsbereich zukommen müßte. Es wurde daher versucht, a) durch Veränderung der Herstellungstemperatur den Charakter der Diagramme zu beeinflussen oder b) durch Erhitzen der fertigen Präparate die eine Modifikation in die andere überzuführen.

a) Die Temperatur bei der Herstellung violetter Cuprorhodanid-Niederschläge durch freiwillige Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen bei Gegenwart von KJ läßt sich nur innerhalb ziemlich enger Grenzen ändern. Bei niedriger Temperatur (0°) besteht nämlich die Neigung zur Mitabscheidung von schwarzem CuII-rhodanid, bei höheren Temperaturen (70°) erfolgt die Zersetzung so schnell, daß sehr feinteilige Niederschläge entstehen, die nur unscharfe Diagramme liefern. Ein klarer Effekt der genannten Art konnte innerhalb dieser Temperaturgrenzen nicht beobachtet werden.

b) Beim Erhitzen bis auf 275° bleibt das Verhältnis der Intensitäten der a- und c-Linien unverändert. Obwohl natürlich die Möglichkeit besteht, daß der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen oberhalb des Zersetzungspunktes liegt oder die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist, spricht dieser Befund doch für die in der I. Mitteil. ausgesprochene Vermutung, daß es sich bei den beiden Modifikationen a und c in Wirklichkeit

²⁾ Vergl. Tafel 1 der I. Mitteil., S. 1603.

³⁾ Für die Herstellung und Beurteilung der Röntgen-Aufnahmen sind wir Herrn Dr. Büsse u. Herrn Dr. O'Daniel vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, zu großem Dank verpflichtet.

um eine einzige Modifikation handelt, die nur in gewissen Bauelementen Abweichungen zeigen kann.

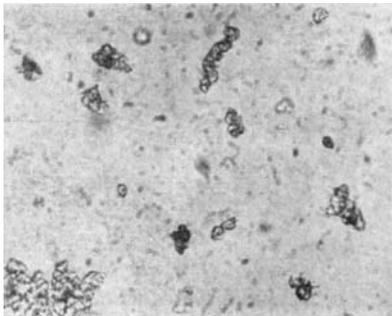
Beim Erhitzen von violetterm CuI-rhodanid schlägt die Farbe bei etwa 150° in Gelblich-Weiß um. Ebenso wie das Röntgen-Diagramm bleibt auch das Gewicht bei diesem Farbwechsel unverändert. Dies ist eine weitere Bestätigung unserer früheren Feststellungen, daß die Violett-färbung nicht auf analytisch erfäßbaren Unterschieden in der Zusammensetzung beruht, und eine Beziehung zwischen der Intensität der Farbe und dem Auftreten der c-Linien derart, daß diese etwa der färbenden Komponente zugeschrieben werden könnten, nicht besteht. In der I. Mitteil. wurden als Träger der Violett-farbe röntgenographisch und analytisch nicht nachweisbare, geringe Mengen von CuI-CuII-Komplexen betrachtet. Das Verschwinden der Farbe beim Erhitzen ist dann zwanglos damit zu erklären, daß diese Komplexe instabil geworden und in weißes Cuprorhodanid unter gleichzeitiger Bildung geringer Mengen von Oxydationsprodukten des SCN' übergegangen sind. Bei weiterem Erhitzen geht oberhalb etwa 275° die gelbliche Farbe mehr und mehr in ein ausgesprochenes Grau über, und im Röntgen-Diagramm treten anscheinend geringfügige Veränderungen auf, die aber vielleicht nur der besseren Durchkrystallisierung zuzuschreiben sind.

2) Morphologie der durch freiwillige Zersetzung von CuII-rhodanid-Lösungen erhaltenen weißen und farbigen Cuprorhodanid-Präparate: In der I. Mitteil. hatten wir geglaubt, auch mikroskopisch neben der Krystallart a⁴⁾ eine besondere Krystallart c unterscheiden zu können, obwohl in Anbetracht des übereinstimmenden optischen Charakters nicht mit Sicherheit gesagt werden konnte, daß es sich um zwei verschiedene Krystallarten und nicht nur um verschiedene Ausbildungsformen derselben Krystallart handelte. Systematische mikroskopische Durchsicht⁵⁾ einer sehr großen Zahl violetter Präparate der verschiedensten Nuance und Korngröße hat jedoch nun ergeben, daß zwischen den gut ausgebildeten spitz-pyramidalen Formen, die früher als charakteristisch für die Krystallart a betrachtet worden waren, und den wesentlich feineren, stumpf-pyramidalen Krystallen, die früher als besonderer Typ c aufgefaßt worden waren, alle Arten von Übergängen bestehen, und daß dieselbe hexagonale Krystallart auch noch in Form 6-eckiger Platten oder Körner mit mehr oder minder regelmäßigen Umrissen erscheint. Die Geschwindigkeit, mit der sich CuSCN beim Stehenlassen aus KJ-haltigen CuII-rhodanid-Lösungen abscheidet, hängt von der Konzentration an CuII, H₂SO₄, KJ u. a. ab und schwankte bei den hergestellten farbigen Präparaten in erheblichen Grenzen, ist aber im allgemeinen gegenüber KJ-freien Lösungen wesentlich erhöht. Dementsprechend sind die violetten Präparate auch im allgemeinen feinteiliger, und die Krystalle sind schlechter ausgebildet als bei dem aus J'-freier CuII-rhodanid-Lösung abgeschiedenen weißen CuSCN. Wohl ausgebildete, spitz-pyramidale Formen, wie sie früher als charakteristisch für die a-Modifikation betrachtet wurden, treten zwar auch bei langsam abgeschiedenem, gröber krystallinem violettem CuSCN auf, insbesondere in den 2. Fraktionen (s. w. u.) neben wohl aus-

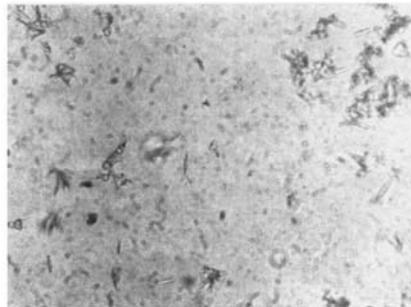
⁴⁾ Vergl. die Mikrophotographie Abbild. 2a auf S. 1604 der I. Mitteilung.

⁵⁾ Für die Herstellung der Mikrophotographien sind wir Frau Dr. Oberlies, Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem, zu großem Dank verpflichtet.

gebildeten Krystallen der Modifikation b; einige Präparate, deren Abscheidung sich über einen längeren Zeitraum erstreckt hatte, zeigen auch solche spitzen Pyramiden („Spieße“) neben stumpf-pyramidalen Formen, wie sie früher der „c-Modifikation“ zugeschrieben worden waren, so daß man aus dem mikroskopischen Bilde solcher Präparate auf die Gegenwart von 2 verschiedenen Modifikationen a und c schließen könnte. Gerade eine Reihe typischer violetter Präparate, deren Röntgen-Diagramm die a- und c-Linien aufweist, erscheint dagegen unter dem Mikroskop offensichtlich einheitlich aus ein und derselben Krystallart in Form kleiner, aber scharfkantiger, dunkler Dreiecke oder kleiner, dunkler, sechseckiger, infolge Abstumpfung der Ecken oft mehr oder minder rundlicher Körner (vergl. Abbild. 1) zusammengesetzt. Dieser Befund zwingt dazu, auch die kleinen stumpf-pyramidalen Formen und die „Körner“ mit der



Abbild. 1.
Typisches, feinteiliges, violettes
CuSCN. 180:1.



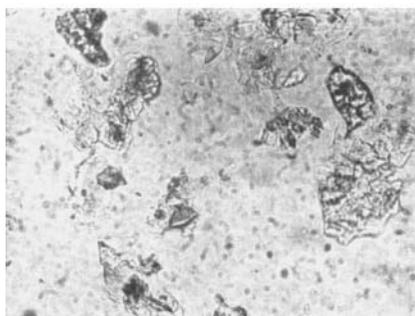
Abbild. 2.
Spindelförmige Krystalle in violettem
CuSCN. 180:1.

Modifikation a zu identifizieren und die Gegenwart einer 2. Modifikation zur Erklärung der zusätzlichen Linien im Röntgen-Diagramm fallen zu lassen. Bei größeren und besser ausgebildeten spitz- oder stumpf-pyramidalen Krystallen von a ist unter dem Mikroskop eine Violett-färbung deutlich erkennbar; wenn also in einem Präparat Violett-färbung erscheint, so ist offenbar a der Träger dieser Farbe, die nach unseren, früher entwickelten Vorstellungen auf der Gegenwart von CuI-CuII-Os-zillationskomplexen im Gitter beruht. Für die visuelle Farbintensität der Präparate ist aber nicht nur die Menge der im Gitter vorhandenen färbenden Komplexe, sondern auch die Korngröße der Präparate von Bedeutung. Sehr rasch, z. B. bei höherer Temperatur oder bei Gegenwart von Traubenzucker abgeschiedene, sehr feinteilige Präparate erscheinen daher schon aus diesem Grunde schwächer violett als langsamer gebildete, gröbere Niederschläge.

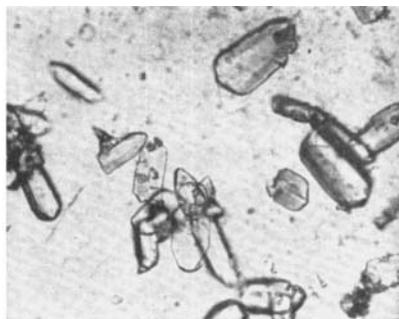
Außer den genannten Formen und den charakteristischen Krystallen der b-Modifikation^{*)} finden sich in manchen Präparaten noch andere Formen, die nicht ohne weiteres der a- oder b-Modifikation zuzuordnen sind, nämlich kleine, farblose, durchsichtige Spindeln (vergl. Abbild. 2) oder farblose, durchsichtige Tafeln der verschiedensten Größe mit ganz unregelmäßigen

^{*)} Vergl. Abbild. 2b der I. Mitteilung.

Umrissen (vergl. Abbild. 3). Eine Identifizierung dieser Krystallarten durch Bestimmung der Brechungsindices bietet wegen ihres sehr hohen Brechungsvermögens ($n > 1.76$) gewisse Schwierigkeiten und wurde nicht weiter verfolgt, da diese nur gelegentlich auftretenden Formen für das eigentliche Problem dieser Arbeit unwesentlich sind. Ihr Auftreten in größerer Menge bewirkt ein Graustichigwerden der Präparate.



Abbild. 3.
Tafelförmige Krystalle in violetter
CuSCN. 180:1.



Abbild. 4.
b-Krystalle mit aufgewachsenen a-Krystallen. 246:1.

Bei der Herstellung der violetten Präparate wurde so verfahren, daß nach Abscheidung der Hauptmenge (1. Fraktion) des violetten Cuprorhodanids das Filtrat weiter stehengelassen und daraus — gewöhnlich nach einigen Tagen — noch eine kleine Menge einer 2. oder auch 3. Fraktion gewonnen wurde. Die 2. Fraktion ist in einigen Fällen in der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit der 1. Fraktion sehr ähnlich, oft jedoch der langsameren Abscheidung entsprechend gröber krystallin und bei den Reaktionsgemischen, die freies Jod enthalten, mehr bräunlich. Durch die röntgenographische Untersuchung einiger Präparate war bereits in der I. Mitteil. festgestellt worden, daß mit fortschreitender Abscheidungszeit die Neigung zum Auftreten der b-Modifikation besteht. Dies gilt nach der mikroskopischen Untersuchung sehr zahlreicher Präparate ganz allgemein, besonders ausgeprägt aber bei den Gemischen, die freies Jod enthalten. Während die ersten Fraktionen vieler violetter Präparate röntgenographisch überhaupt keine b-Linien und mikroskopisch höchstens ganz vereinzelte Krystalle der b-Modifikation erkennen lassen, treten diese in den späteren Fraktionen häufig in größerer Menge in wohlausgebildeten charakteristischen Formen auf. Daß die Abscheidung der b-Krystalle jedoch nicht erst nach vollendeter Abscheidung der a-Krystalle sondern — wenn auch verzögert und langsamer — gleichzeitig mit diesen erfolgt, geht daraus hervor, daß häufig Aufwachsungen kleiner, charakteristischer Spieße der a-Modifikation auf großen b-Krystallen zu beobachten sind (vergl. Abbild. 4). Besonders die gröber krystallinen 2. Fraktionen lassen ferner erkennen, daß die Krystalle der b-Modifikation durch adsorbiertes Jod braun gefärbt, also die Ursache der bräunlichen Nuance sind, die eine Anzahl bei Gegenwart von freiem Jod abgeschiedener violetter Cuprorhodanid-Niederschläge aufweisen.

3) Einfluß anderer Anionen und Kationen auf Farbe und Röntgen-Diagramm von violetterm CuSCN : Nach den in der I. Mitteilung entwickelten Anschauungen hängt das Auftreten der Violettfärbung bei der freiwilligen Zersetzung von CuII -Rhodanid-Lösungen in Gegenwart von KJ mit der intermediären Bildung von J -haltigen CuI - CuII -Komplexen zusammen, an deren Aufbau neben CuI und CuII , SCN' und J' auch andere im Reaktionsgemisch vorhandene Salze nach Maßgabe ihrer Konzentration und ihrer Neigung zur Komplexbildung beteiligt sein werden. Wenn diese Vorstellung richtig ist, so müßte eine Veränderung der Anionen des Kupfersalzes oder der Kationen des Rhodanids die Art, Menge und Stabilität der intermediär gebildeten Komplexionen und damit die Farbe der Niederschläge beeinflussen; ferner müßte ein Zusatz von Neutralsalzen in höherer Konzentration den Umfang der Komplexbildung und damit auch die Intensität der Violettfärbung steigern. Beides trifft in der Tat zu. Cuprorhodanid-Niederschläge, die aus Lösungen verschiedener CuII -Salze mit KSCN oder aus Lösungen desselben CuII -Salzes mit verschiedenen Rhodaniden bei Gegenwart von KJ niedergeschlagen wurden, unterscheiden sich merklich in Nuance und Intensität der Färbung. Sehr intensiv gefärbte Präparate werden bei Gegenwart von Neutralsalzen in hoher Konzentration erhalten, z. B. aus Gemischen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, NH_4SCN und 1 Mol NH_4NO_3 oder aus Gemischen von CuCl_2 , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ und 1 Mol CaCl_2 in Gegenwart von KJ . In Tafel 1 sind die Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer für einige Präparate dieser Art, die auch röntgenographisch und mikroskopisch untersucht wurden, zusammengestellt. Die Konzentration an KJ betrug durchweg 1 M.M./l. Bei dieser Konzentration tritt eine Verunreinigung der Farbe durch mit brauner Farbe adsorbiertes $\text{Jod}^7)$ noch nicht ein.

Tafel 1.

Nr.	Farbe	Cu-Salz M.M./l	Rhodanid M.M./l	Zusatz M.M./l	Ausbeute in % nach 24 Stdn.	Diagramm- Typ
1	violett	CuSO_4 13.65	KSCN 30	—	80.5	a + c*)
2	leuchtend violett	CuCl_2 14	$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 15	—	71.5	a + c
3	grau	Acetat 7	KSCN 30	—	78.8	a + c
4	intensiv violett	CuCl_2 14	$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 15	CaCl_2 1000	63.5	a + c
5	sehr intensiv violett	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 14	NH_4SCN 30	NH_4NO_3 1000	14.1	a + c + b

*) Die Bezeichnung c wurde hier beibehalten zur Kennzeichnung des Auftretens der zusätzlichen Linien.

In der Spalte 6 von Tafel 1 sind die nach 24-stdg. Stehenlassen erhaltenen Ausbeuten eingetragen, die ein ungefähres Bild von der Abscheidungsgeschwindigkeit geben; das Mitauftreten der b-Modifikation bei Präparat 5 hängt nämlich wahrscheinlich mit der langsameren Bildungsgeschwindigkeit zusammen (s. oben). Im übrigen bestätigt aber die Tafel 1 in vollem Umfang

7) S. oben; vergl. auch I. Mitteilung, B. 69, 1606 [1936].

die frühere Feststellung, daß eine auch nur annähernde Symbasie zwischen der Intensität der Violettfärbung und der Intensität der zusätzlichen Linien nicht besteht. So sind z. B. die Diagramme des nur schwach grauviolett gefärbten Präparates 3 und des sehr intensiv gefärbten Präparates 4 praktisch identisch. Korngröße und Krystallhabitus waren bei den Präparaten von Tafel 1 durchweg sehr ähnlich, etwa entsprechend Abbild. 1, so daß ein wesentlicher Einfluß dieser Faktoren auf die [makroskopisch-visuell beobachtete Farbe nicht in Betracht kommt.

Der Einfluß der anderen Anionen und Kationen auf die Farbe des abgedehnten violetten CuSCN muß sich jedoch auf die Beteiligung an der Bildung von Komplexen in der Lösung beschränken; ein Einbau in das Gitter des abgedehnten CuSCN findet — ebenso wie ein Einbau von Jodid — im allgemeinen nicht statt, wie die Werte der Tafel 2 zeigen. Die darin aufgeführten violetten Präparate sind ebenso wie das weiße Präparat innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler formelreines CuSCN ⁸⁾. Die Jodid-Konzentration betrug bei den Präparaten 2—5 durchweg 1 M.M./l.

Tafel 2.

Nr.	Farbe	Zusammensetzung der Lösung		Zusammensetzung des Niederschlages		
		Cu-Salz M.M./l	Rhodianid M.M./l	Cu %	SCN %	Summe
1	weiß.....	CuSO_4 12.8	KSCN 33	52.30	47.76	100.06
2	violett....	CuCl_2 14	$\text{Ca}(\text{SCN})_2$ 15	52.25	47.58	99.83
3	violett....	CuSO_4 13.65	KSCN 30	52.25	47.71	99.96
4	violett....	CuSO_4 14	NH_4SCN 30	52.13	47.81	99.94
5	sehr intensiv violett*)..	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 14	NH_4SCN 30	52.22		

*) Hergestellt bei Gegenwart von 1 Mol NH_4NO_3 .

⁸⁾ Theoretische Werte 52.26 % Cu und 47.74 % SCN. — Bei unseren ersten an sehr kleinen Mengen weißer oder violetter Präparate ausgeführten Analysen war der Rhodianid-Gehalt stets etwas zu niedrig gefunden worden, was zusammen mit gewissen anderen Beobachtungen zu der Annahme veranlaßt hatte, daß bei der freiwilligen Hydrolyse von CuII-rhodianid in Gegenwart oder Abwesenheit von KJ abgeschiedenes CuSCN etwas Sulfat und Rhodianid (entstanden durch Zersetzung des Rhodans) enthält. Wiederholung der Rhodianid-Bestimmungen als Bariumsulfat nach Oxydation mit Wasserstoffperoxyd an größeren Einwaagen unter sorgfältiger Beobachtung aller bei dieser Methode in diesem besonderen Fall möglichen Fehlerquellen lieferten dann die in Tafel 2 zusammengestellten Werte, die mit den theoretischen Werten für CuSCN praktisch übereinstimmen. Gleichlaufend ausgeführte Bestimmungen des N-Gehaltes nach Dumas und Kjeldahl bestätigten, daß bei den typischen weißen und violetten Präparaten sämtlicher Stickstoff in der Gruppe SCN enthalten ist. Dagegen ist es sehr wohl möglich, daß die bei länger fortgesetzter Hydrolyse der J'-haltigen CuII-rhodianid-Lösungen in kleinen Mengen abgeschiedenen, mehr oder minder schmutzig braunvioletten 2. Fraktionen (s. unter 2) durch Zersetzungsprodukte des Rhodans verunreinigt sind. Dies wurde nicht näher untersucht, da es für die Problemstellung dieser Arbeit ohne Belang ist.

Ein in Gegenwart eines großen Überschusses an LiBr (1 Mol/l) aus CuBr₂ und KSCN hergestelltes violettes Präparat wurde auch qualitativ mittels Ammoncarbonats und NaF auf Li geprüft. Das Ergebnis war ebenso negativ wie die Prüfung der üblichen mit KSCN abgeschiedenen Präparate mittels Wismut-Reagens und Natriumkupferbleinitrit auf K.

In Einzelfällen — wenn nämlich die Möglichkeit zur Bildung schwer löslicher Salze aus den im Reaktionsgemisch vorhandenen Anionen und Kationen gegeben ist — mögen andere schwer lösliche Salze im Gemisch mit dem Cuprorhodanid abgeschieden oder auch in sein Gitter eingebaut werden. So war ein mit Bariumrhodanid aus Kupferchlorid-Lösung gefälltes Präparat durch größere Mengen Bariumsulfat (Schwefelsäure entsteht bei der „Hydrolyse“ des Rhodans) verunreinigt, das schon makroskopisch neben dem sehr intensiv violetten Cuprorhodanid leicht zu erkennen war. Der etwas zu niedrige Cu-Gehalt eines aus Kupfersulfatlösung bei Gegenwart von 1 Mol. Calciumchlorid gefällten Präparates (52.05 %) beruht wahrscheinlich gleichfalls auf der Bildung von etwas Calciumsulfat. Eine maßgebende Bedeutung für die Farbe der Niederschläge hat aber nach dem im Anschluß an Tafel 2 Ausgeführten die Beimengung anderer Anionen oder Kationen nicht.

Unsere Untersuchungen über die farbigen CuI-rhodanide, die sich aus KJ-haltigen Lösungen abscheiden, wurden seinerzeit unter der Annahme begonnen, daß „adsorbiertes“ Jod der Farbträger sei und diese in mannigfaltig abgestufter Intensität und Nuance erhältlichen Färbungen ein weiteres interessantes Beispiel farbiger Jodadsorbate anorganischer Stoffe bildeten^{*)}. Nachdem sich alsbald herausgestellt hatte, daß ein Teil der violetten Niederschläge J-frei war, wie auch das Medium, in dem sie sich abgeschieden hatten, keine Jodstärkereaktion zeigte, als Farbträger also nur Cu in Betracht kam, verschob sich die Fragestellung in Richtung auf den indirekten Einfluß, den ein Zusatz von KJ oder einer anderen J' liefernden Jodverbindung, z. B. KJO₃, auf den Einbau von farbigen Cu-Komplexen in das Gitter des an sich farblosen CuSCN ausübt. Aus den Erfahrungen bei umfangreichen präparativen Arbeiten, die hier und in der I. Mitteil. nur auszugsweise wiedergegeben werden konnten, sowie auch aus reaktionskinetischen Untersuchungen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß dieser Einfluß Hand in Hand geht mit einer beschleunigten Abscheidung von CuSCN und mit einer Heraufsetzung der CuII-Ausgangskonzentration, bei der schwarzes CuII — neben weißem oder violettem CuI-rhodanid ausfällt, d. h. mit einem Eingriff des J' oder eines J'-haltigen Komplexes in den Mechanismus des CuII-rhodanid-Zerfalls, der einerseits zur Abscheidung von CuSCN, andererseits zur Oxydation von SCN' bis zu SO₄'²⁻ führt. Dieser Eingriff ist katalytisch in dem Sinne, daß nicht die dem Übergang CuII—CuI entsprechende Menge J₂ frei wird und — bei den angewandten KJ-Konzentrationen — eine Mitabscheidung von CuJ nicht stattfindet; und stellt ein weiteres interessantes Beispiel einer durch J-Verbindungen katalysierten Reaktion der verschiedenen Oxydationsstufen des S dar. Dieser Eingriff von J' in den Reaktionsverlauf hat offenbar eine Herabsetzung der Konzentration der CuII-Ionen zur Folge, während bei kleinen J'-Konzentrationen die Lebensdauer intermediär gebildeter CuII—CuI-Komplexe gegenüber der Keimbildungs- und Krystallisationsgeschwindigkeit von CuSCN hinreichend groß bleibt, damit solche Komplexe in das Gitter des sich abscheidenden CuSCN eingebaut werden können. Bei größeren KJ-Zusätzen überwiegt

^{*)} Vergl. Krüger u. Tschirch, B. 68, 826 [1930].

dann die reduzierende Wirkung des J' , und es fallen rasch nur schwach violette oder schließlich durch freies Jod braun gefärbte $CuSCN$ -Niederschläge aus. Der Einbau von violetten $CuII$ — CuI -Farbträgern findet, wie die röntgenographische und die mikroskopische Untersuchung gelehrt haben, nur in das Gitter der a -Modifikation statt, während andererseits bevorzugt die b -Modifikation freies Jod mit brauner Farbe adsorbiert. Die Gründe hierfür müssen im Gitterbau der beiden Modifikationen zu suchen sein. Nur eine vollständige Strukturanalyse vermag ferner den Ursprung der neuen Linien aufzuklären, die bei violetten Präparaten unter Umständen mit beträchtlicher Intensität im Diagramm der a -Modifikation auftreten (bei weißen Präparaten sind diese Linien nur gelegentlich schwach angedeutet). Wegen der praktisch vollständigen Übereinstimmung der analytischen Zusammensetzung von Präparaten der a -Modifikation, die diese Linien deutlich zeigen, mit solchen, in denen sie fehlen, können die zusätzlichen Linien nicht der Einlagerung irgendwelcher anderer Bestandteile, auch nicht von Cu^{++} , in das Gitter des $CuSCN$ zugeschrieben werden; sondern müssen darauf beruhen, daß sich Strukturelemente, die dieselben Bausteine, Cu^+ , S , C und N , nur in anderer Anordnung enthalten, innerhalb der normalen a -Modifikation oder auch im Wechsel mit normal gebauten Schichten dieser Modifikation regelmäßig wiederholen. Die Möglichkeit hierzu muß in der Anlage des Gitters der a -Modifikation gegeben sein. Die weitere Verfolgung dieses strukturehemischen Problems, das uns von allgemeinerer Bedeutung zu sein scheint, ist beabsichtigt.

178. Johann Wolfgang Breitenbach und Kurt Horeischy: Zur Kenntnis der Verzögerung der Wärmepolymerisation des Styrols durch p -Benzochinon.

[Aus d. I. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 14. Juni 1941.)

Gemeinsam mit A. Springer haben wir über die stabilisierende Wirkung des Hydrochinons auf die Wärmepolymerisation des Styrols berichtet¹⁾. Es wurde festgestellt, daß diese Wirkung an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden und daß das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das p -Chinon, ebenfalls ein sehr wirksamer Stabilisator ist, der aber zum Unterschied diese Eigenschaft auch bei völligem Sauerstoffausschluß beibehält. Daraus wurde geschlossen, daß das Hydrochinon die bei Gegenwart von Sauerstoff primär gebildete Sauerstoff-Styrol-Verbindung reduziert und dadurch die Sauerstoffbeschleunigung der Polymerisation verhindert. Das Hydrochinon wird dabei zu Chinon oxydiert, und zwischen diesem und dem thermisch aktivierten Styrol spielt sich die eigentliche Stabilisierungsreaktion ab. Dabei sind unter aktiviertem Styrol sowohl Monomeres als auch höhermolekulare Polymerisationsstufen verstanden. Für die Stabilisierungsreaktion wurden zwei Möglichkeiten offengelassen, nämlich 1. Einbau des Chinons in das Polystyrol und 2. Reduktion des Chinons zu Hydrochinon.

Wir berichten im folgenden über einige weitere Versuche, da in einer inzwischen veröffentlichten Arbeit von S. G. Foord²⁾ der Anschein erweckt wird,

¹⁾ J. W. Breitenbach, A. Springer u. K. Horeischy, B. 71, 1438 [1938].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1940, 48.