

Studien über das freie Rhodan;

von *Erik Söderbäck.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.

(Eingelaufen am 26. Februar 1919.)

Geschichtliches.

Die Bemühungen, das freie Rhodan als wohl definiertes chemisches Individuum herzustellen, sind von ziemlich altem Datum. Schon am Ende der dreißiger Jahre des neunzehnten Jahrhunderts wurden einige diesbezügliche Versuche von Liebig angestellt. Seit Berzelius wurden die Sulfoeyanide als Verbindungen eines Radikals Rhodan SCN formuliert, welches also in denselben die Rolle der Halogene in den Haloidsalzen übernahm.

Liebig¹⁾ versuchte nun einfach das Rhodanradikal durch das stark negative Chlor zu verdrängen, indem er Silber-, Blei- und Kaliumrhodanid der Einwirkung von trockenem Chlorgas unterwarf. Die Reaktion des Chlors mit Silber- und Bleirhodanid wurde in der Weise ausgeführt, daß das Halogen über die in einem Glasrohre befindlichen Rhodanide geleitet wurde. Ohne äußere Wärmezufuhr trat dabei Reaktion ein unter ziemlich starker Erhitzung, sowie Farbwechsel von Weiß nach Zinnoberrot. In die kälteren Teile des Rohres destillierten außerdem Cyanurchlorid $(CN)_3Cl_3$ und Chlorschwefel S_2Cl_2 über, eine Sprengung der Rhodangruppe durch das Halogen anzeigend. Unter den Reaktionsprodukten konnte indessen keine Substanz von der empirischen Formel des Rhodans aufgefunden werden.

Das Rhodankalium wurde der Einwirkung des Chlors teils in geschmolzenem Zustande und teils in wäßriger Lösung unterworfen. Die Schmelze färbte sich beim

¹⁾ Pogg. Ann. 15, 548 (1829).

Überleiten von Chlorgas sofort gelb, wonach sie sich aufblähte, immer dickflüssiger wurde und zuletzt erstarrte. In einem gewissen Augenblicke wurde ein roter Dampf ausgestoßen, der sich zu einem roten Pulver verdichtete. Die bei der Analyse dieser roten Substanz gefundenen Schwefelzahlen waren etwas höher als die für SCN berechneten 55,21 Proz., sie schwankten zwischen 57,07 und 67,07 Proz., woraus Liebig den Schluß zog, daß das rote Sublimat ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellte.

In *verdünnten* wäßrigen Lösungen von Rhodankalium wurde beim Einleiten von Chlor nichts ausgefällt, aus heißen *konzentrierten* dagegen schied sich ein gelber amorpher Körper aus. Die Analyse desselben lieferte Zahlen, die mit den für Rhodan berechneten recht gut übereinstimmten, weshalb Liebig den Schluß ziehen zu können glaubte, er hätte das Rhodanradikal wirklich isoliert.

Der neue Körper war in den gebräuchlichsten organischen Solvenzien unlöslich, löslich dagegen in konz. Schwefelsäure. Er war ferner völlig unflüchtig, was Liebig etwas bedenklich gegen seine Auffassung als freies Rhodan gemacht zu haben scheint; wenigstens findet er sich veranlaßt hervorzuheben, daß, wenn das Rhodan wirklich flüchtig sei, es sicher nicht einem Berzelius oder einem Davy entgangen wäre.

Die Reaktion zwischen Chlor und konzentrierten wäßrigen Rhodankaliumlösungen wurde später von anderen Forschern näher verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuche wichen indessen von demjenigen Liebigs ab. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Zusammensetzung der gelben amorphen Substanz nicht konstant war, sondern innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte, ferner daß diese außer den drei Elementen der Rhodangruppe auch Sauerstoff und Wasserstoff enthielt. Der Körper konnte demnach nicht einheitlich sein. Liebig selbst gab auch später (1844) zu, *das sogenannte Schwefel-*

cyan sei höchstwahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen.

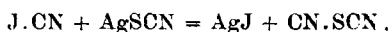
Ähnliche Körper wie die aus Rhodankalium und Chlor in wäßriger Lösung erhaltenen, sind später aus demselben Rhodanid durch Einwirkung der verschiedensten oxydierenden Agenzien, wie Salpetersäure, Permanganat, Persulfat, Wasserstoffperoxyd, gewonnen worden.

Von älteren Forschern, die sich mit dem Studium dieser in der chemischen Literatur als *Pseudorhodan* bezeichneten Verbindungen beschäftigt haben, mögen Wöhler, Laurent, Gerhardt und Glutz erwähnt werden; in jüngerer Zeit sind sie namentlich von Goldberg¹⁾ bearbeitet worden.

Nach den Liebigschen Versuchen zur Herstellung des freien Rhodans vergingen etwa drei Jahrzehnte, ehe diese Aufgabe von anderer Seite angegriffen wurde. Im Jahre 1861 erschien eine Untersuchung von F. Linnemann²⁾, deren Zweck die Darstellung des vermeintlichen Anhydrids der Sulfoeyansäure (CN₂)S war. Dieselbe Verbindung, die ja als *Cyansulfid* zu formulieren ist, war inzwischen schon von Lassaigne³⁾ als Produkt der Einwirkung von Chlorschwefel auf Quecksilbercyanid beobachtet worden. Der Befund Lassaignes wurde indessen von den meisten Chemikern recht mißtrauisch aufgenommen.

Es gelang indessen Linnemann, durch Einwirkung einer ätherischen Jodcyanlösung auf Silberrhodanid eine in rhombischen Blättern krystallisierende Substanz darzustellen, deren empirische Formel und Eigenschaften mit denjenigen des Cyansulfids von Lassaigne völlig übereinstimmend waren.

Jodcyan und Rhodansilber setzen sich also in Äther um nach der Gleichung:

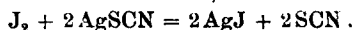


¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 465; **64**, 166, 439 (1901).

²⁾ Diese Annalen **120**, 36 (1861).

³⁾ Ann. chim. phys. [2] **39**, 117 (1828).

Diese Ergebnisse bewogen Linnemann, auch die Herstellung des Radikals der Rhodanwasserstoffsäure zu versuchen, und zwar durch Einwirkung von in Äther gelöstem Jod auf Rhodansilber, nach der Gleichung:



Beim Schütteln der Jodlösung mit dem Rhodanid wurde augenblicklich Jodsilber gebildet und außerdem „eine leichtflüchtige, rotbraune Flüssigkeit“, die ihrer Zersetzlichkeit halber nicht näher untersucht wurde. Auch wenn das Rhodanid im Überschuß vorhanden war, war die resultierende Lösung immer von Jod braun gefärbt. Als die jodhaltige Lösung einige Zeit aufbewahrt wurde, setzte sie in reichlicher Menge einen gelben, amorphen Körper ab, der außer den Elementen des Rhodans auch diejenigen des *Wassers* enthielt. Linnemann vermutete, daß in der frisch bereiteten Lösung ein *Jodcyansulfid* J.S.CN enthalten sei.

Die Herstellung des von Linnemann gesuchten Cyandisulfids war auch der Zweck einer Untersuchung von R. Schneider vom Jahre 1866¹⁾. Schneider behandelte Chlorschwefel, S_2Cl_2 , in Schwefelkohlenstofflösung mit Silbercyanid und erwartete eine Umsetzung nach der Gleichung:



Es wurde eine energische Einwirkung der Komponenten aufeinander beobachtet, und aus der Lösung ließen sich farblose, glänzende Krystalle von äußerst penetrantem, zu Tränen reizendem Geruch abscheiden, deren Zusammensetzung dem *Cyandisulfid* $\text{S}_2(\text{CN})_2$ entsprach.

Eine später vorgenommene mikroskopische Untersuchung zeigte indessen, daß die Krystalle nicht einheitlich waren. Zudem ergaben nochmalige Analysen Werte, die von den berechneten erheblich abwichen. Die Annahme von der Identität des krystallisierten Körpers mit Cyandisulfid mußte deshalb aufgegeben werden.

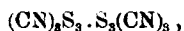
¹⁾ Pogg. Ann. 129, 634 (1866).

Einige Jahre später erkannte Schneider¹⁾ die Substanz als ein Gemisch des *Cyansulfids*, $(\text{CN})_2\text{S}$, von Lassaigne und Linnemann mit *Cyantrisulfid*, $(\text{CN})_2\text{S}_3$, und gab die folgende Erklärung für den Reaktionsverlauf:

Es setzen sich zunächst 1 Mol S_2Cl_2 und 2 Mol AgCN um, wobei nach Gleichung (a) 1 Mol Cyanbisulfid $\text{S}_2(\text{CN})_2$ gebildet wird. 2 Mole dieser Verbindung zerfallen aber sofort in 1 Mol $(\text{CN})_2\text{S}$ und 1 Mol $(\text{CN})_2\text{S}_3$ nach der Gleichung:



Bei den bis jetzt geschilderten Versuchen, das freie Rhodan zu isolieren, konnte in keinem einzigen Falle eine wohldefinierte Verbindung von dessen empirischer Formel gefaßt werden. Es ist indessen Klason²⁾ gelungen, eine derartige Substanz durch Oxydation von *Trithiocyansäure* $(\text{HSCN})_3$ mit Jod bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat darzustellen. Das Oxydationsprodukt, *Cyanurdisulfid*,



wird als ein weißer, der gefällten Tonerde ähnlicher Niederschlag erhalten.

Bei Erhitzen mit wäßriger Salzsäure liefert der Körper Cyansäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff, womit er als ein Cyansäurederivat genügend charakterisiert ist.

Ganz neuerdings ist nach dem Abschließen der nachfolgenden Arbeit eine ausführliche, mit modernen physikalisch-chemischen Hilfsmitteln durchgeführte Untersuchung von N. Bjerrum und A. Kirschner³⁾ über *komplexe Goldrhodanide* erschienen, die u. a. zum Nachweis von kleinen Mengen freien Rhodans in wäßrigen Lösungen von den Komplexsalzen $\text{MeAu}(\text{SCN})_4$ führte. Hinsichtlich Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 187 (1885).

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 120 (1886).

³⁾ D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter Naturv. og Mathem. Afd., 8 Række V. 1.

Erster Teil.**Darstellung von freiem Rhodan.****I. Einwirkung von Jod auf Rhodanide.****A. Jod und Silberrhodanid.**

Die nachstehenden Versuche zur Herstellung des freien Rhodans schließen sich dem oben erwähnten Versuche von Linnemann¹⁾, das in Silberrhodanid gebundene Rhodan durch Jod zu verdrängen, an.

Als Lösungsmittel wurde zunächst käuflicher Äther verwendet; es konnten dann in der Tat die Angaben Linnemanns bestätigt werden. Beim Schütteln der ätherischen Jodlösung mit Rhodansilber im Überschuß wurde die Jodfarbe rasch geschwächt und zu gleicher Zeit das rein weiße Rhodanid in gelbes Jodid verwandelt. Nach kurzer Zeit war aber die Einwirkung beendet; Schütteln mit neuen Rhodanidmengen bewirkte nun keine Veränderung der Farbe der Lösung, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht eingetreten wäre.

Die Stärke der angewandten Jodlösungen schwankte zwischen 1 n und $\frac{1}{10}$ n. Je größer die anfängliche Konzentration war, um so größer war auch, wie zu erwarten, die Farbenintensität der Gleichgewichtslösung.

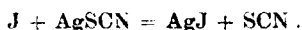
Später wurde stets *absoluter* Äther als Lösungsmittel verwendet, um etwaige Komplikationen durch die Gegenwart von Wasser und Alkohol zu vermeiden; im äußeren Reaktionsverlauf ist dabei kein wesentlicher Unterschied zu bemerken.

Auf ein näheres Studium des beim Stehen der Reaktionslösung ausfallenden gelben amorphen Körpers, den schon Linnemann beobachtet hat, habe ich verzichtet, vielmehr den in der frisch bereiteten Lösung existierenden Körper eingehender untersucht.

Die nächstliegende Aufgabe, das Trennen dieses

¹⁾ Über einen früheren Versuch wird später berichtet werden.

Körpers vom Jodüberschuß, erwies sich als außerordentlich schwierig, indem alle Reagenzien, die für das Entfernen des Jods als unlösliche Verbindung geprüft wurden, zugleich auch das lösliche Reaktionsprodukt beseitigten. Es wurde daher auf das vollständige Trennen der Komponenten verzichtet und nur die Hauptmenge des Jods entfernt, durch Schütteln der Flüssigkeit mit metallischem Quecksilber bis zur hellen Gelbbraunfärbung. Die so gewonnenen Lösungen des neuen Körpers waren indessen so verdünnt, daß an ein Isolieren desselben in erheblicheren Quantitäten nicht zu denken war, es mußte deshalb sein Verhalten in Lösung ermittelt werden. Dabei ging ich von der sehr nahe liegenden Annahme aus, daß dieser *freies Rhodan* sei, gebildet nach der Gleichung:



Über den chemischen Charakter dieses freien Rhodans ließ sich bei der großen Analogie der Rhodanide mit den Halogeniden voraussehen, daß es die größte Ähnlichkeit mit den *Halogenen* aufweisen würde. Die Lösungen wurden deshalb mit solchen Stoffen in Reaktion gebracht, mit denen das Rhodan als Halogen charakteristische Verbindungen geben mußte. Derartige Reagenzien waren Haloidsalze, Metalle usw.

1. Wäßrige Lösungen von *Chloriden* und *Bromiden* gaben mit den ätherischen Lösungen keine merkbare Reaktion, dagegen wurde in wäßrigen *Jodidlösungen* sofort Braunfärbung durch freies Jod erzeugt. Auch absolut alkoholische Jodidlösungen, z. B. eine Cadmiumjodidlösung, wurden beim Mischen mit der Ätherlösung intensiv braunrot gefärbt, und selbst schwerlösliche Jodide, wie Blei-, Silber- und Quecksilberjodid, reagierten, wenngleich träger, in derselben Weise.

2. Von *Metallen* wurden *Eisen* und *Quecksilber* auf ihr Verhalten zu den ätherischen Lösungen untersucht. Als letztere mit Eisenpulver (nicht pyrophorisch) geschüttelt wurden, trat sogleich die für *Eisenrhodanid* cha-

rakteristische rotviolette Färbung auf, und nach wenigen Augenblicken war diese so intensiv, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wurde.

Beim Schütteln der Lösungen mit metallischem Quecksilber zerfiel das Metall zum Teil in ein graues Pulver, und es entstand ein grauweißer Niederschlag. Das Schütteln wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung sich mit Eisen nicht mehr färbte. Das Quecksilber und die grauweiße Substanz wurden von der Lösung getrennt, mit Wasser ausgekocht, und der wäßrige Auszug mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es trat dabei nur eine schwache Braunfärbung auf. Da nun Merkurirrhodanid eine recht erhebliche Löslichkeit in heißem Wasser hat, war somit die Abwesenheit dieser Verbindung im Reaktionsprodukt festgestellt.

Um zu ermitteln, ob überhaupt eine Rhodanverbindung des Quecksilbers entstanden war, wurde das grauweiße Reaktionsprodukt in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei es ziemlich rasch in Quecksilbersulfid umgewandelt wurde. In der wäßrigen Lösung konnten nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure große Mengen von *Rhodanwasserstoff* mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden. Es wird also bei der Einwirkung der ätherischen Lösungen auf Quecksilber ausschließlich *Mercurorhodanid* $\text{Hg}_2(\text{SCN})_2$ gebildet.

Aus den beiden eben besprochenen Versuchen ergibt sich, daß Metalle bei der Einwirkung der ätherischen Lösungen in Rhodanide übergehen. Eine derartige Oxydation des Metalls zu Rhodanid ist schwer anders zu erklären als durch eine direkte Addition des freien Rhodans an das Metall. Die Ergebnisse der Versuche führen daher zur Annahme, daß die fraglichen Lösungen freies Rhodan enthielten.

3. Eine ähnliche Oxydation unter Anlagerung von Rhodangruppen konnte auch bei anderen Stoffen beobachtet werden. Als Versuchsobjekt wurde zunächst *Kupferrhodanür* CuSCN gewählt, teils weil dieses keine aus-

gesprochen reduzierenden Eigenschaften besitzt, und man also nach dem Ausfall des Versuches gewissermaßen zu einer Schätzung der Stärke des Oxydationsmittels gelangen konnte, teils wegen der großen Farbverschiedenheit zwischen dem weißen Cupro- und dem schwarzen Cuprirhodanid.

Als eine Rhodanlösung mit etwas trockenem Rhodanür geschüttelt wurde, färbte sich dieses gräulich, und nach kurzem Schütteln war die Farbe in Tiefschwarz übergegangen. Der Niederschlag wurde von der Lösung getrennt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Da weder Cupro- noch Cuprirhodanid in den gewöhnlichen Solvenzien ohne Zersetzung löslich ist, mußte auf die Trennung des schwarzen Körpers vom unveränderten Rhodanür verzichtet werden. Das Cuprirhodanid läßt sich indessen durch einige sehr eigenartige Reaktionen leicht erkennen: So löst es sich z. B. in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Rhodankalium mit intensiv brauner Farbe, ferner wird es von schwefliger Säure und anderen reduzierenden Agenzien glatt zu Rhodanür reduziert, und endlich erteilt es, in Wasser suspendiert, diesem eine hellgrüne Farbe und den Geruch nach Cyanwasserstoff. Alle diese Reaktionen wurden in der Tat an dem schwarzen Körper wiedergefunden. Auch das Kupferrhodanür besitzt also die Fähigkeit, aus den Rhodanlösungen freies Rhodan aufzunehmen, um in Rhodanid überzugehen. Es mag hervorgehoben werden, daß in Äther gelöstes Jod sich gegen Kupferrhodanür völlig indifferent verhält, womit, wie mir scheint, die Existenz von freiem Rhodan in den fraglichen Lösungen bewiesen ist.

4. Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigten die Rhodanlösungen gegenüber dem *Wasser*. Von Meitzen-dorff¹⁾ wurde beobachtet, daß *Cuprirhodanid* $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, in einer größeren Quantität Wasser suspendiert, sich all-

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 89 (1842).

mählich in *Cuprorhodanid* CuSCN verwandelt, wobei in der wäßrigen Lösung nebenbei *Rhodanwasserstoff*, *Cyanwasserstoff* und *Schwefelsäure* auftreten. Diese Säuren sind also aus der beim Übergang des Rhodanids in Rhodanür abgespaltenen Rhodangruppe durch die Einwirkung des Wassers entstanden.

Wenn nun die aus Jod und Silberrhodanid erhaltene Lösung freies Rhodan enthielt, mußten bei deren Reaktion mit Wasser eben dieselben drei Säuren entstehen. Dies wurde in der Tat durch den Versuch bestätigt. Als einige Kubikzentimeter der Ätherlösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wurden, waren Schwefelsäure und Cyanwasserstoff in der wäßrigen Lösung nachzuweisen.

Es erscheint mir bemerkenswert, daß eine so hohe Oxydationsstufe des Schwefels wie Schwefelsäure erreicht wird, ein Umstand, der entschieden dafür spricht, daß dem Rhodan ein ausgesprochener *Halogencharakter* eigen ist.

Aus Jod und Rhodansilber können Lösungen des Rhodans nicht nur mit Äther, sondern auch mit anderen Lösungsmitteln erhalten werden. Es wurden in dieser Hinsicht *Aceton*, *absoluter Alkohol*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Benzol*, *Äthylbromid* und *Schwefelkohlenstoff* untersucht und tatsächlich konnte in allen diesen Solvenzien Einwirkung von Jod auf das Rhodanid beobachtet werden. Die Reaktion verlief in keinem von den untersuchten Solvenzien vollständig, sondern es traten Gleichgewichte ein.

Die Geschwindigkeit, sowie die Gleichgewichtslagen waren für die verschiedenen Flüssigkeiten verschieden, besonders träge verlief die Reaktion in *Schwefelkohlenstoff*, wo zudem das Gleichgewicht nicht so weit nach der Rhodanseite hin verschoben war wie in den übrigen. In *Chloroform* dagegen war die Umsetzung des Jods in Jodid nahezu vollständig; nach beendeter Reaktion einer $\frac{1}{10}$ n-Jodlösung in diesem Solvens war die Gleichgewichts-

lösung nur schwach rosafarbig, enthielt also nur Spuren von freiem Jod. Die Beseitigung des überschüssigen Jods konnte deshalb in den Chloroformlösungen ganz unterbleiben.

Die neuen Rhodanlösungen zeigten ganz dasselbe chemische Verhalten wie die ätherischen (s. o.); in den Flüssigkeiten, in denen Eisenrhodanid unlöslich ist, setzte jedoch die Reaktion mit metallischem Eisen erst dann ein, als die Lösung mit ein wenig Äther, (gewöhnlichem oder absolutem) verdünnt wurde.

B. Jod und Quecksilberrhodanid.

Die Erfolge bei der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid in organischen Flüssigkeiten bewogen mich, auch andere Rhodanide in dieser Hinsicht zu prüfen. Es stellte sich dabei heraus, daß die Rhodanide von *Kalium*, *Zink*, *Cadmium*, *Kupfer* und *Blei* sich nicht merkbar mit Jod umsetzten, selbst nicht in solchen Solvenzien, in denen die Rhodanide löslich sind, daß aber *Quecksilberrhodanid* $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln stark angegriffen wurde. Beim Schütteln von Jodlösungen mit Quecksilberrhodanid wurde die Intensität der Jodfarbe rasch herabgesetzt, bis, wie beim Silberrhodanid, ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Das feste Reaktionsprodukt wurde als *Quecksilberjodid* (gelbes) erkannt. Die Lösungen wurden durch Schütteln mit Quecksilber von dem hauptsächlichsten Jodüberschusse befreit und zeigten alsdann völlig dasselbe chemische Verhalten wie die aus *Silberrhodanid* hergestellten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch das Gleichgewicht der Reaktion des Jods mit *Quecksilberrhodanid* in *Chloroform* extrem nach der Rhodanseite verschoben ist. In *Schwefelkohlenstoff* ist die Einwirkung des Jods auf Quecksilberrhodanid viel glatter als auf Rhodansilber, das Gleichgewicht ist aber in diesem Solvens eben wie beim Rhodansilber am wenigsten nach der Rhodanseite verschoben.

II. Einwirkung von Brom auf Rhodanide.

A. Darstellung und Eigenschaften der Rhodanlösungen.

Nach den vorstehenden Versuchen lag es nun sehr nahe, auch das Verhalten des Broms gegen Rhodanide zu prüfen. Der erste Versuch wurde mit *Silberrhodanid* und in käuflichem *Ather* gelöstem Brom ausgeführt. Beim Schütteln der Bromlösung mit dem Rhodanid trat sofort eine rasche Entfärbung ein und nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit fast farblos, nur einen Stich ins Bräunliche zeigend. Die rein weiße Farbe des Rhodansilbers ging während der Reaktion in Lichtgelb über, der gelbe Körper wurde als *Bromsilber* erkannt.

Ähnliche Versuche wurden nun mit den verschiedensten organischen Flüssigkeiten als Solvenzien vorgenommen, und zwar mit *absolutem Äther*, *Äthylchlorid* und *-bromid*, *Schwefel-* und *Tetrachlor-kohlenstoff*, *Chloroform*, *Äthylbromid*, *Benzol* u. a., und von Rhodaniden wurden außer Silberrhodanid auch *Blei-*, *Quecksilber-*, *Cadmium-*, *Zink-*, *Thallium-* und *Kupferrhodanid* geprüft.

Das Ergebnis dieser Versuche war, daß in den gesamten Solvenzien und mit sämtlichen Rhodaniden Einwirkung des Broms stattfand, wobei das Halogen völlig verbraucht und das entsprechende Bromid gebildet wurde.

Die *Geschwindigkeit* der Einwirkung des Broms war von der Natur des Mediums abhängig. Während die Entfärbung einer 1n-Bromlösung in *Schwefelkohlenstoff* durch *Bleirhodanid* in etwas mehr als berechneter Menge nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, erfordert eine ebenso starke, absolut *ätherische* Lösung etwa eine halbe Stunde. Etwa wie Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff*, während *Äthylchlorid* und *Äthylbromid* sich dem absoluten Äther anschließen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint auch von dem Grade der *Trockenheit* der Bromlösungen abhängig zu sein. Als z. B. eine durch Phosphorpentoxyd getrocknete

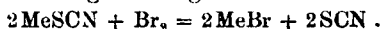
Brom-Schwefelkohlenstofflösung mit *Bleirhodanid* geschüttelt wurde, konnte selbst nach Verlauf einer Stunde keine Veränderung der Bromfarbe wahrgenommen werden; wurde jedoch dieselbe Lösung mit *Silber-* oder *Quecksilberrhodanid* behandelt, so setzte eine ziemlich schnelle Entfärbung fast augenblicklich ein.

Die Rhodanide von Silber und Quecksilber reagieren also mit gelöstem Brom viel leichter als Bleirhodanid, analog dem verschiedenen Verhalten der Rhodanide gegen Jod, das ja auf Bleirhodanid ohne Einwirkung ist. Da stärkere Bromlösungen mit Rhodaniden unter beträchtlicher Wärmeentwicklung reagieren, kühlt man zweckmäßig das Reaktionsgemisch mit Eiswasser.

Die aus Brom und Rhodaniden in organischen Flüssigkeiten erzeugten Lösungen waren meistens schwach gelblich gefärbt; in Äthylchlorid und -bromid konnten jedoch bei einer Bromkonzentration, die $\frac{1}{10}n$ nicht überstieg, ganz farblose Flüssigkeiten erhalten werden. Die stärkeren Lösungen hatten einen mehr oder weniger stechenden Geruch, ähnlich dem des Rhodanwasserstoffs. Sie färbten die Haut *hellrot*, die Färbung konnte durch sofortiges energisches Waschen mit Wasser beseitigt werden, ging aber sonst in eine gelbe, die nicht durch Waschen mit Wasser oder Alkalien zu beseitigen war, über.

Wie die aus *Jod* hergestellten Rhodanlösungen, zeigten auch die aus *Brom* und Rhodaniden gewonnenen die charakteristischen Reaktionen mit Jodiden, Metallen, Kupferrhodanür und Wasser.

Sie enthielten also ebenfalls freies Rhodan, gebildet nach der Reaktionsgleichung:



Während die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanid zu einem Gleichgewicht führt, verläuft obiger Vorgang, wie es scheint, quantitativ.

Es war jedoch denkbar, daß neben dieser Hauptreaktion andere Vorgänge sich abspielten, unter *Sprengung*.

der Rhodangruppe analog der von Liebig (s. o.) beobachteten Bildung von Chlorschwefel und Cyanurchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf trockne Rhodanide. Da nun eventuell gebildeter Bromschwefel und *Cyanbromid* durch Alkalien leicht zersetzt werden, mußte ihre Anwesenheit leicht daran erkannt werden, daß beim Schütteln der Rhodanlösungen mit Alkalilauge Brom in die wäßrige Flüssigkeit als Alkalibromid überging.

Eine derartige Prüfung auf Brom konnte selbstverständlich nur mit Rhodanlösungen in solchen Solvenzien, die sich gegen Brom indifferent verhalten, vorgenommen werden. Sie wurde mit Lösungen in *Schwefel*- und *Tetrachlor-kohlenstoff* ausgeführt, zu deren Herstellung *Silber-* und *Bleirhodanid* verwandt wurden, und ergab, daß die Lösungen von Brom völlig frei waren.

Da eine Spaltung der Rhodangruppe durch das Brom in anderer Weise als oben angegeben höchst unwahrscheinlich ist, und in einer additionellen Verbindung des Rhodans mit Brom letzteres durch Alkalien leicht abzuspalten sein muß, folgt aus dem Versuchsergebnis, daß das Brom bei der Reaktion mit dem Rhodanid *quantitativ* in das feste Reaktionsprodukt eingetreten war. Dessen nähere Untersuchung erschien daher angebracht.

Die *qualitative* Untersuchung ergab, daß es Bromid enthielt. Um die *quantitative* Analyse der Bodenkörper möglichst einfach zu gestalten, wurden diejenigen zum Gegenstand der Analyse gewählt, die bei der Einwirkung von Brom im *Überschuß* auf Rhodanide entstehen; diese mußten ja, falls bei der Reaktion als festes Produkt ausschließlich Bromid gebildet wurde, aus dem reinen Bromid bestehen.

Als Rhodanide kamen die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen zur Verwendung. Ersteres wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Rhodankalium, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen bei etwa 70° bereitet. Die Bleiverbindung war das reine Präparat Kahlbaums, das aus heißem Wasser einmal

umkrystallisiert und ebenfalls bei etwa 70° getrocknet wurde. Das Quecksilberrhodanid endlich wurde durch Fällen einer Mercurinitratlösung mit der berechneten Rhodankaliummenge. Umkrystallisieren des Niederschlags aus heißem Wasser und Trocknen bei etwa derselben Temperatur wie oben gewonnen. Als Lösungsmittel dienten Schwefelkohlenstoff und absoluter Äther.

Bei der Analyse der Bodenkörper wurden nur Brombestimmungen ausgeführt, da es ja zunächst darauf ankam, zu entscheiden, ob die Substanzen aus reinem Bromid bestanden oder nicht. Die Ergebnisse der Analysen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Bromzahlen ist hinreichend gut, um den Schluß zu rechtfertigen, daß, wenn Brom in Überschuß auf Rhodanide in organischen Flüssigkeiten einwirkt, erstere quantitativ in Bromide verwandelt werden.

	Proz. Br ber.	Proz. Br gef.	
		CS ₂	Äther
PbBr ₂	43,59	43,08	43,56
AgBr	42,55	42,35	42,63
HgBr ₂	44,43	44,17	44,32

Allein es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Verhältnisse anders liegen, wenn das Brom in äquivalenter oder weniger als äquivalenter Menge zugegen ist, weshalb der Satz ohne größeres Bedenken auf diesen Fall ausgedehnt werden kann.

B. Spontane Zersetzung der Rhodanlösungen.

Die aus Brom und Rhodaniden in organischen Solvenzien gewonnenen Lösungen sind ebensowenig wie die aus Jod hergestellten beständig, sondern scheiden beim Aufbewahren gelbe bis gelbrote amorphe Körper ab. Das erste Anzeichen der eintretenden Zersetzung ist eine gelbe Trübung der Lösungen, worauf die Wandungen

des Gefäßes einen gelben Beschlag erhalten und gelbe amorphe Flocken ausfallen. Das Eintreten der Ausfällung läßt sich meistens nicht unerheblich verzögern, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird. Die Stabilität der Lösungen läßt sich durch Erniedrigung der Temperatur bedeutend erhöhen, andererseits führt Temperatursteigerung eine beschleunigte Zersetzung herbei.

Die *Stabilität*, sofern sie sich im Ausbleiben der Ausfällung von amorpher Substanz kundgibt, ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig. So sind z. B. Lösungen in Äthylchlorid, Äthylbromid und Äther relativ haltbar, während Schwefelkohlenstofflösungen auffallend rasch zerstört werden. Meistens tritt in Lösungen, die aus 2n-Bromlösungen dargestellt sind, bei Zimmerwärme fast sogleich nach der Darstellung Zersetzung ein.

Zwecks näherer Untersuchung wurden amorphe Substanzen in erheblicheren Quantitäten aus *Schwefel-* und *Tetrachlorkohlenstoff* sowie *Chloroform* hergestellt. Die Flüssigkeiten waren mit großer Sorgfalt gereinigt. Die Rhodanlösungen wurden aus etwa 1n-Bromlösungen bereitet und in gut verschlossenen Jenakolben während etwa einer Woche sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war freies Rhodan mittels der Schwefelsäurereaktion nicht mehr nachzuweisen. Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit dem Lösungsmittel gewaschen und dann einige Zeit im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Ausbeuten aus 16 g Brom, 11,6 g Rhodan entsprechend, betragen in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform etwa 4 g, in Schwefelkohlenstoff hingegen etwa das Doppelte.

Die drei so gewonnenen Substanzen boten äußerlich recht große Verschiedenheiten dar. Der aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedene Körper stellte ein ziegelrotes, äußerst leichtes, amorphes Pulver dar, dem kleine glänzende, hellgelbe Krystallnadeln beigemischt waren. Die aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gewonnenen

Substanzen hingegen waren von Krystallbeimischungen frei und erschienen völlig homogen. Während das in Chloroform gebildete Produkt orangegelb gefärbt war, hatte das aus Schwefelkohlenstoff erhaltene einen ziegelroten Farbenton.

Sämtliche Substanzen waren in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, auch in Eisessig, Nitrobenzol u. dgl. selbst beim Erhitzen unlöslich. In warmer konz. Schwefelsäure, ebenso in starker Kalilauge, lösten sie sich zwar auf, die Auflösung war aber allem Anschein nach mit weitgehender Zersetzung verknüpft.

Bei der Analyse der amorphen Verbindungen wurde der Schwefel nach Carius, Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig und der Stickstoff nach Dumas bestimmt. Die aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Präparate erwiesen sich als chlorhaltig.

I. Substanz aus CCl_4 .

0,1995 g	gaben	0,7388	BaSO_4 .
0,1459 g	„	0,1044	CO_2 und 0,0117 H_2O .
0,1942 g	„	0,1401	„ „ 0,0151 „
0,0986 g	„	20,4	ccm Stickgas bei 14° u. 749 mm Druck.
0,2086 g	„	0,0252	AgCl .

II. Substanz aus CS_2 .

0,1944 g	gaben	0,7270	BaSO_4 .
0,1887 g	„	0,1337	CO_2 und 0,0178 H_2O .
0,1116 g	„	22,4	ccm Stickgas bei 17° u. 765 mm Druck.

	Ber. für	Gef.	
	$(\text{SCN})_x$	I	II
S	55,21	50,85	51,35
C	20,67	19,51	19,87
H	—	0,89	0,87
N	24,13	24,12	23,91

Aus den Analysen ist ersichtlich, daß die amorphen Produkte kaum reine chemische Verbindungen sein können. Sie dürften ihrer Hauptmenge nach aus einem Polyrhodan oder vielleicht mehreren von der Formel $(\text{SCN})_x$ bestehen.

Eine ähnliche amorphe, ebenfalls farbige Verbindung von der empirischen Formel des Rhodans ist schon vor-

her von Muthmann und Clever¹⁾ bei der Darstellung von *Stickstoffpentasulfid* N_2S_5 isoliert worden, das sich aus Schwefelstickstoff N_4S_4 mit Schwefelkohlenstoff bei 100° bildet:



Das dabei primär auftretende freie Rhodan wird bei der hohen Temperatur polymerisiert. Der Körper stellt ein ockerbraunes, stark hygroskopisches Pulver dar, das hartnäckig kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff zurückhält. Bei Verbrennung der Substanz wurde bis zu 1 Proz. Wasser erhalten (vgl. die obigen Analysen). Dieses Wasser konnte aber kein konstitutiver Bestandteil des Körpers sein, da dieser auch bei der Verwendung peinlichst getrockneter Materialien in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Verhalten der amorphen Körper zu Cyankalium.

Werden die genannten Zersetzungsprodukte des Rhodans mit konz. wässrigen Lösungen von Cyankalium digeriert, so gehen sie innerhalb etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur in rein *schwarze*, ebenfalls amorphe Substanzen über. Wie die Muttersubstanzen sind diese unlöslich in organischen Solvenzien, dagegen leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Die Flüssigkeiten, aus denen sich diese schwarzen Körper gebildet haben, riechen intensiv nach Cyanwasserstoff und geben nach Ansäuern starke Reaktion auf Rhodanionen.

Die zur Analyse bestimmten Präparate der schwarzen Substanzen wurden aus den in Schwefelkohlenstoff und Chloroform erzeugten Umwandlungsprodukten hergestellt. Diese wurden etwa zwei Tage mit ziemlich starken Cyankaliumlösungen digeriert, wonach die Produkte mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann zunächst an der Luft, später einige Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet wurden.

¹⁾ Zeitschr. anorg. Chem. 13, 200 (1897).

I. Substanz aus $(\text{SCN})_x$ in CS_2 .

0,1904 g	gaben	0,4480 BaSO_4 (Carius).
0,1085 g	„	26,4 ccm Stickgas bei 15° u. 757 mm Druck.
0,1803 g	„	0,1438 CO_2 und 0,0222 H_2O .

II. Substanz aus $(\text{SCN})_x$ in CHCl_3 .

0,1878 g	gaben	0,4015 BaSO_4 .
0,0969 g	„	23,7 ccm Stickgas bei 13° u. 773 mm Druck.
0,1959 g	„	0,1750 CO_2 und 0,0220 H_2O .

	Ber. für $(\text{CN})_2\text{SOH}$	Gef.	
		I	II
S	31,71	32,31	29,35
C	23,74	21,75	24,36
H	1,00	1,37	1,25
N	27,72	28,84	29,69

Die ermittelte Zusammensetzung der schwarzen amorphen Substanzen liegt am nächsten einer Verbindung $(\text{CN})_2\text{SOH}$. Die Übereinstimmung ist ja wenig befriedigend, allein es konnte kaum anders erwartet werden, da die Stoffe amorph und unlöslich sind und aus unreinen Verbindungen entstanden waren.

III. Darstellung von Rhodan aus Chlor und Rhodanid.

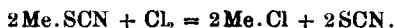
Nach dem Mißerfolge Liebigs¹⁾ bei der Einwirkung gasförmigen Chlors auf trocknes Rhodansilber, wobei als Spaltungsstücke des Rhodans Chlorschwefel und Cyanurchlorid erscheinen, war es von Interesse, zu entscheiden, ob Chlor in *Lösung* ebenso wirkt oder unter diesen Bedingungen wie das Brom lediglich ein Verdrängen des Rhodans aus dem Rhodanid bewirkt.

Da die meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmittel von Chlor stark angegriffen werden, beschränkte ich mich auf einen Versuch mit in *Tetrachlorkohlenstoff* gelöstem Chlor. Lösungen in diesem Solvenz von verschiedener Konzentration wurden mit *Blei-*, *Silber-* und *Quecksilberrhodanid* in Überschuß geschüttelt. Auf erstgenanntes konnte keine Einwirkung des Chlors beobachtet werden, selbst nach stundenlangem Schütteln hatte

¹⁾ Vgl. geschichtliche Einleitung.

die Lösung noch ihre anfängliche Farbe und den Geruch nach Chlor. Mit Silber- und Quecksilberrhodanid hingegen setzten glatte Reaktionen sofort ein, und schon nach wenigen Augenblicken waren der Geruch und die Farbe des Chlors verschwunden.

Die festen Reaktionsprodukte erwiesen sich als *Chlorsilber* und *Quecksilberchlorid*. Die Lösungen zeigten das Verhalten des freien Rhodans gegenüber Jodiden, Metallen, Kupferrhodanür und Wasser. Sie wurden auf leicht abscheidbares Chlor, d. h. auf Chlorschwefel und Cyanchloride in derselben Weise wie die aus Brom dargestellten geprüft. Dabei wurden nur Spuren von Chlor gefunden. Nennenswerte Mengen von Chlorschwefel und Cyanchloriden existierten daher nicht in den Lösungen; Chlor in Tetrachlorkohlenstoff reagiert also mit Silber- und Quecksilberrhodanid dem Brom und dem Jod analog, nach der Gleichung:



IV. Isolierung des freien Rhodans.

A. Vorversuche.

1. Nach den geschilderten Ergebnissen war die nächstliegende Aufgabe, das Rhodan aus seinen Lösungen als wohldefinierte Verbindung abzuscheiden. Dazu standen hauptsächlich zwei Wege zur Verfügung: entweder starke Abkühlung von konz. Lösungen in Solvenzien, wo man eine geringe Löslichkeit des Rhodans vermuten konnte, oder Einengen von Lösungen in sehr leichtflüchtigen Solvenzien bei niedriger Temperatur.

Die erste Methode lieferte anfänglich negative Resultate, woran ein etwas übertriebenes Bedenken gegen die Herstellung von stärkeren Rhodanlösungen die Schuld trug; ich ging daher bald zum zweiten Verfahren über. Als Lösungsmittel wurden *Äthylchlorid*, Siedep. + 12°, *Äthylbromid*, Siedep. + 38°, und *absoluter Äther*, Siedep. + 35°, gebraucht. Die etwa halbnormalen Lösungen

wurden im Vakuum über Schwefelsäure ohne äußere Kühlung eingengt.

Dabei trat keine Krystallisation herein, obwohl durch das lebhaftes Kochen der Flüssigkeiten eine erhebliche Temperaturniedrigung bewirkt wurde; die Lösungen hinterließen vielmehr kleine Quantitäten eines klaren, dicken, gelben Öls, in dem keine Spur von Krystallen zu entdecken war. Dieses Öl war außerordentlich unbeständig. Bei ganz gelinder Erhitzung wurde plötzlich ein gelber Dampf ausgestoßen, und das Öl momentan in einen ziegelroten, lockeren Körper verwandelt. Ein ähnliches Verpuffen trat auch dann ein, als die Substanz mit etwas Eisen- oder Kobaltpulver in Berührung gebracht wurde. Die explosionsartige Verwandlung des Öls erfolgte mehrmals auch ganz *spontan*, wobei die Wandungen des Vakuumgefäßes mit einem gelbroten Sublimat bekleidet wurden. Wenn die Verpuffung der öligen Substanz ausblieb, trocknete diese allmählich zu einem gelbbraunen oder gelbroten Harze ein.

Auf die quantitative Untersuchung der flüssigen Eindampfungsrückstände wurde verzichtet, da ich nicht in Besitz eines Kriteriums der vollständigen Beseitigung des Lösungsmittels war, und eine längere Aufbewahrung der Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure sich durch deren großen Zersetzlichkeit verbot. Daß die Körper wenigstens zum Teil aus freiem Rhodan bestanden, wurde daraus ersichtlich, daß sie beim Behandeln mit Lösungsmitteln sich teilweise auflösten, und die Lösungen die Reaktionen des freien Rhodans lieferten.

2. Nach diesen wenig hoffnungsvollen Versuchen versuchte ich wieder durch Abkühlung von stärkeren Rhodanlösungen zum Ziele zu kommen. Durch einen Zufall wurde die Beobachtung gemacht, daß, wenn eine nicht zu verdünnte Rhodanlösung in *Tetrachlorkohlenstoff* ($\frac{1}{2}$ oder stärker) durch Eiswasser abgekühlt wird, die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von kleinen Tropfen trübt. Beim Steigen der Temperatur der Lösung bis

zur Zimmerwärme, verschwindet die Trübung sofort, um sich beim Abkühlen wieder einzustellen.

Wird aber die Temperatur einige Zeit niedrig gehalten, so vergrößern sich die Tröpfchen ziemlich rasch und erscheinen jetzt als gelbgefärbt. Wenn man nun versucht, sie durch Temperatursteigerung wieder in Lösung zu bringen, so gelingt dies nicht, der flüssige Körper hat offenbar eine Veränderung erlitten. Beim Stehen der Lösung in der Kälte oder bei Zimmerwärme werden die ausgeschiedenen Tropfen immer dickflüssiger und setzen sich zuletzt an den Wandungen oder am Boden des Gefäßes ab, wo sie allmählich zu einem rotbraunen Harz erstarren.

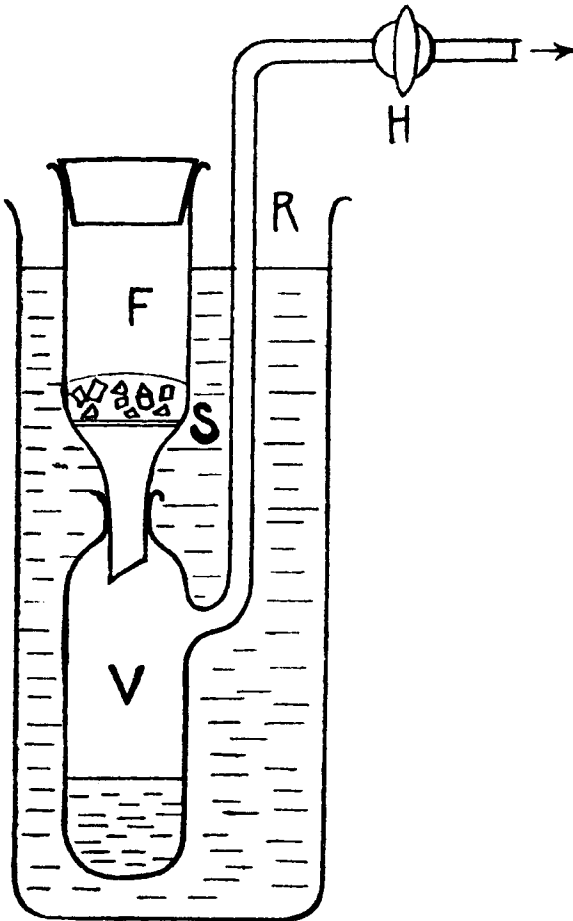
Auch stärkeres Kühlen, durch Eis und Kochsalz bewirkte keine Krystallisation. Schließlich wurde der gesuchte Weg gefunden durch die Beobachtung, daß auch stärkere Lösungen (2 n) in *Schwefelkohlenstoff* sowie in Kohlenwasserstoffen, *Pentan* und *Heptan*, in der Kälte flüssige Substanz ausscheiden. Damit war der Weg gewiesen, zum krystallisierten Rhodan zu gelangen.

B. Darstellung von krystallisiertem Rhodan.

Etwa 2n-Lösungen von Rhodan in *Schwefelkohlenstoff*, aus 8 g Brom in 50 ccm Solvens hergestellt, wurden in einem weiten Präparatenrohre in einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure abgekühlt. Die anfängliche Temperatur des Kältebades betrug etwa -70° . Beim Eintauchen in die Kältemischung wurden die Lösungen fast momentan getrübt, und nach kurzer Zeit setzten sich an den Wandungen des Rohres kreisförmige Aggregate von fast rein weißen Krystallen ab. Die Krystallisation setzte bald aus der ganzen Flüssigkeit ein, deren anfänglich hellgelbe Farbe während des Abkühlens ganz verblaßte.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, wobei, da die Filtration unbedingt bei niedriger Temperatur auszu-

führen war, die beistehende Vorrichtung benutzt wurde. (Fig. 1.) Das Filtrierrohr *F* ist in der etwas mehr als 50 ccm fassenden Vorlage *V* luftdicht eingeschliffen. Letztere trägt das seitliche Rohr *R*, dessen Kanal



kapillar ist und das oben den Hahn *H* trägt. Durch einen dickwandigen Gummischlauch wird *R* mit der Saugpumpe verbunden.

Kurz vor dem Filtrieren wurde der ganze Apparat so weit in die in eine Vakuumflasche gefüllte Kälte-

mischung aus Äther und Kohlensäure niedergesenkt, daß die Filtrierscheibe *S* sich etwa 2 cm unterhalb der Oberfläche derselben befand.

Nach beendeter Filtrierung wurde das Filtrierrohr sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und der Apparat evakuiert. Nach einiger Zeit wurde trockne Luft eingelassen, der Apparat aus dem Kältebade gehoben und nun die Mutterlauge enthaltende Vorlage möglichst rasch gegen eine gleiche ausgewechselt, die zur Fernhaltung von Feuchtigkeit etwas konz. Schwefelsäure enthielt. Das ganze wurde nun wieder in das Kältebad niedergetaucht und von neuem evakuiert. Nach einiger Zeit wurde wiederum trockne Luft hereingelassen und danach evakuiert. Das Verfahren wiederholte ich 3—4 Stunden lang, wodurch der anhaftende Schwefelkohlenstoff ganz verjagt wurde.

Frisch abfiltriert waren die Krystalle blaßgelb, in einem einzelnen Falle fast rein weiß, sie färbten sich jedoch während des Trocknens ein wenig stärker gelb. Ihr Habitus war der Kleinheit wegen nicht zu ermitteln. Die Ausbeute an krystallisierter Substanz wurde für jeden Versuch auf etwa 1 g geschätzt.

Die Substanz wurde einige Stunden im Filtrierrohr in der Kältemischung aufbewahrt. Zur Analyse und zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden mit einem gekühlten Glasstabe Substanzproben entnommen.

Bei der Schmelzpunktermittlung diente als „Heizflüssigkeit“ mit fester Kohlensäure gekühlter Alkohol: die Substanz wurde in einem kleinen, relativ dünnwandigen, vorher gekühlten Glasrohre, dessen offenes Ende mit einem Kork verschlossen wurde, an der Kugel eines Quecksilberthermometers befestigt. Durch lebhaftes Rühren wurde für gleichmäßige Temperatur des Bades gesorgt. Es wurde für zwei Substanzproben aus verschiedenen Bereitungen als Schmelzpunkt -3° bis -2° erhalten.

Die Schmelzen waren hellgelb, schwach getrübt und

verhältnismäßig leichtbeweglich. Sie ließen sich unschwer bis auf -20° unterkühlen, erstarrten aber stets unterhalb -30° zu hellgelb gefärbten Krystallen. Bei einem einzelnen derartigen Erstarrungsversuch wurden gut ausgebildete *Tafeln von rhombischem Umriß* erhalten.

Wird die Temperatur der verflüssigten Substanz unter dem Schmelzpunkt gehalten, so erleidet die Flüssigkeit während einiger Stunden keine sichtbare Veränderung. Steigert man aber die Temperatur auf Zimmerwärme, so tritt rasche Veränderung ein. Die Schmelze färbt sich zunächst tief gelb, wird rasch zunehmend dunkler, zuletzt rötlich braun. Zu gleicher Zeit nimmt die Beweglichkeit rasch ab. In einem gewissen Zeitpunkt wird ein gelber Rauch ausgestoßen und die Flüssigkeit momentan unter starker Erhitzung in einen dunkel ziegelroten, amorphen festen Körper verwandelt.

Kleine Tropfen und dünne Schichten der Substanz erstarren allmählich zu einem klaren, braunen bis braunroten Harze.

Bei der Analyse der Substanz wurden wegen ihrer großen Unbeständigkeit lediglich Schwefelbestimmungen ausgeführt, und zwar nach Carius. Um während des Abwägens von Substanz Temperatursteigerung möglichst zu vermeiden, wurde das Substanzrohr in ein mit Baumwolle gefüttertes Reagenzrohr, das verschlossen wurde, eingeschoben. Die Fulmination der Substanz trat jedesmal während des Erkaltens des Einschmelzrohrs ein. Es wurden Substanzen aus drei verschiedenen Bereitungen analysiert.

I.	0,1442 g	gaben	0,5770	BaSO ₄ .		
II.	0,1317 g	„	0,5307	„		
III.	0,2418 g	„	0,9733	„		
		Ber. für			Gef.	
		SCN		I	II	III
S		55,21		54,94	55,33	55,27

Die ermittelten Schwefelzahlen stimmen gut auf freies Rhodan, woraus der Schluß zu ziehen ist. *daß*

freies Rhodan einen krystallisierten Körper darstellt, dessen Schmelzpunkt in der Nähe von -3° zu liegen scheint.

Die Farbe des reinen Rhodans ist wenigstens bei niedrigen Temperaturen weiß; die nach dem obigen Verfahren erhaltenen Präparate waren nach der Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs immer gelblich gefärbt, was möglicherweise der zersetzenden Wirkung kleiner Feuchtigkeitsmengen zuzuschreiben ist.

Die Veränderung, welche das verflüssigte Rhodan bei Zimmertemperatur erfährt, erinnert lebhaft an die Verwandlung, welche *Rhodanwasserstoff* unter denselben Bedingungen erleidet.¹⁾

Gegen organische Solvenzien verhält sich das krystallisierte Rhodan je nach der Löslichkeit etwas verschieden. In Alkohol und Äther, in denen die Löslichkeit besonders groß zu sein scheint, tritt spielend leichte Auflösung ein, mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff dagegen schmilzt es zunächst und geht alsdann bei energischem Umschütteln in Lösung. Ebenso verhält sich das krystallisierte Rhodan zum *Wasser*, die Auflösung darin ist jedoch mit Zersetzung verknüpft die wäßrige Lösung riecht intensiv nach *Cyanwasserstoff* und enthält überdies *Rhodanwasserstoff* und *Schwefelsäure*.

Es gelingt indessen selten, das durch Berührung mit einem Lösungsmittel verflüssigte Rhodan vollständig in Lösung zu bringen, meistens bleiben kleine, mehr oder weniger stark braun gefärbte, halbflüssige Tröpfchen ungelöst zurück. Es scheint mir dies dafür zu sprechen, daß freies Rhodan bei Gegenwart eines Lösungsmittels eine rasche Veränderung erfährt, was selbst bei niedriger Temperatur, wie sich aus den S. 238 dargelegten Versuchen ergibt, stattfindet.

Gegen viele Stoffe zeigt das freie Rhodan in flüssigem Zustand in häufig gesteigertem Maße das Verhalten des Rhodans in Lösung. So wird z. B. *Kupferrhodanür* davon

¹⁾ Rück und Steinmetz, Zeitschr. f. anorg. Chem. 77, 51 (1912).

sofort geschwärzt. Mit *Eisenpulver* in Berührung gebracht, erstarrt es in kurzer Zeit zu einer schwarz-violetten Masse von *Eisenrhodanid*. Bei dieser letzteren Reaktion ist für eine gute Kühlung besonders zu sorgen, weil sonst durch die Reaktionswärme *Fulmination* des Rhodans erfolgen kann.

Zweiter Teil.

Chemische Charakteristik des freien Rhodans.

Allgemeines.

Als die ersten Versuche, das Rhodan aus seinen Lösungen in organischen Flüssigkeiten zu isolieren, mißlingen, ging ich zu einer umfassenderen Untersuchung der Lösungen über. Es wurde deren Verhalten zu Stoffen verschiedensten chemischen Charakters studiert, um wenn möglich weitere Stützen für die Annahme von freiem Rhodan in den Lösungen beizubringen und das Bild desselben als zusammengesetztes Halogen zu ergänzen, eventuell auch Aufschlüsse über die Struktur des Rhodans zu erhalten.

Ich habe bei diesen Untersuchungen eine sehr wertvolle Richtlinie in der Tatsache gehabt, daß Rhodan in seinem Verhalten zu Jodiden sich als mindestens *ebenso stark elektronegatig wie das Jod* betätigt hatte. In den Fällen, wo eine glatte Reaktion eines Stoffes mit Jod erfolgt, konnte daher erwartet werden, daß eine analoge Reaktion mit freiem Rhodan eintreten würde, sofern gleichartige Versuchsbedingungen sich ermöglichen ließen. Daß Komplikationen im Reaktionsverlauf, der zusammengesetzten Natur des Rhodans zufolge, eintreten könnten, war a priori einleuchtend.

Die Herstellung der Rhodanlösungen geschah meistens durch Einwirkung von Brom auf Rhodanide. Das verwendete Brom war reinstes Präparat von Kahlbaum, auf dessen weitere Reinigung verzichtet wurde. Als Lösungsmittel wurden außer absolutem *Äther* meistens

solche benutzt, die gegen Brom indifferent sind, wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff, und als Rhodanid fast ausschließlich *Bleirhodanid*.

Dieses besitzt den übrigen Rhodaniden gegenüber recht große Vorzüge. So ist es seiner ziemlich grobkristallinischen Struktur zufolge leicht in reinem und namentlich trockenem Zustande zu erhalten, ferner völlig unlöslich in den gebräuchlichsten Solvenzien und endlich sehr billig, wodurch die Herstellung größerer Quantitäten von Rhodanlösung ohne allzu große Kosten ermöglicht wird.

Nach beendetem Umschütteln mit der Bromlösung setzt sich der aus Bleibromid und Bleirhodanid bestehende Niederschlag so rasch und vollständig ab, daß das Filtrieren der Rhodanlösung meistens unterbleiben kann. In den Fällen, wo es darauf ankommt, peinlichst trockne Rhodanlösungen zu beschaffen und demzufolge scharf getrocknetes Brom zu verwenden ist, ist man jedoch an die Benutzung von *Silber-* und *Quecksilberrhodanid* angewiesen (vgl. S. 229).

Die Reaktion des Broms mit Rhodaniden ist bei erheblicherer Konzentration des Halogens von so großem Wärmeeffekt begleitet, daß Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eiswasser unbedingt nötig ist. Für Lösungen in solchen Flüssigkeiten, wo das Rhodan eine niedrige Löslichkeit hat, wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff, ist jedoch eine sehr mäßige Kühlung geboten, weil sonst das Rhodan sich in flüssiger Form aus der Lösung teilweise ausscheiden kann.

I. Rhodan und Metalle.

Da das Rhodan stets als Lösung in organischen Flüssigkeiten vorlag, konnte Einwirkung von Metallen deren Rhodanide grobkristallinische Struktur haben, nur in solchen Solvenzien erwartet werden, wo das Rhodanid nennenswerte Löslichkeit hatte. Eine Ausnahme davon mußte jedoch das *Quecksilber* bieten, da dieses als Flüssig-

keit beim Umschütteln immer eine frische Angriffsfläche darzubieten vermag.

Es ließ sich also vorhersehen, daß keine Einwirkung des Rhodans auf die Alkali- oder Erdalkali-Metalle in Flüssigkeiten wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff sowie reinem Äther, worin die entsprechenden Rhodanide unlöslich sind, erfolgen würde. Da auch die Rhodanide von *Magnesium*, *Zink*, *Cadmium*, *Mangan*, *Nickel* und *Kobalt* oder allgemein Rhodanide vom Typus $\text{Me}(\text{SCN})_2$ in den genannten Solvenzien unlöslich sind, mußte dasselbe von den meisten vorwiegend mono- und bivalenten Metallen gelten.

Versuche, die mit Natrium und Zink in absolutem Äther sowie mit Zink in Schwefelkohlenstoff angestellt wurden, lieferten demgemäß negative Resultate.

Nun sind aber die Rhodanide der fraglichen Metalle in *absolutem Alkohol* meist leicht löslich, weshalb es nicht unwahrscheinlich erschien, daß in diesem Solvens Rhodanidbildung stattfinden könne. Dabei mußten jedoch die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden ausgeschlossen werden, da diese ja von Alkohol stark angegriffen werden und somit zu komplizierten Reaktionen Anlaß geben könnten.

Die Herstellung von Rhodanlösungen in Alkohol vermittelst Brom erschien mir indessen bedenklich, und die Verwendung von Jod war aus mehreren Gründen ungeeignet. Da aber Lösungen von den fraglichen Rhodaniden in absolutem Alkohol mit fast beliebigen organischen Flüssigkeiten verdünnt werden können, ohne daß Ausscheidung von Rhodanid oder Schichtenbildung stattfindet, ließ sich voraussehen, daß in Rhodanlösungen in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. a. nach Verdünnen mit absolutem Alkohol die Rhodanidbildung erfolgen würde; der Versuch bestätigte dies.

Von den Elementen der dritten und vierten Gruppe des periodischen Systems habe ich das *Aluminium* und das *Zinn* auf ihr Verhalten zum Rhodan untersucht. Über

die Löslichkeit von Stanni- und Aluminiumrhodanid war mir von vornherein nichts bekannt, weshalb Versuche aufs Geratewohl angestellt werden mußten. Es ergab sich dabei, daß Aluminium und Zinn immer bei Gegenwart von Alkohol durch Rhodan angegriffen werden, aber zudem auch, wenn Äther zugegen ist, gleichgültig mit welchem Solvens letzterer gemischt ist. Ähnlich verhielten sich auch *Arsen* und *Antimon*; diese werden jedoch auch bei Abwesenheit von Äther durch Rhodan in die entsprechenden Rhodanide übergeführt, so z. B. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff.

Zink.

Zinkrhodanid, $\text{Zn}(\text{SCN})_2$, wurde zum erstenmal von Meitzendorff¹⁾ dargestellt durch Auflösen von Zinkcarbonat in wäßrigem Rhodanwasserstoff. Es stellt einen weißen krystallinischen Körper dar, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Um das Rhodanid durch Einwirkung von Rhodan auf Zink zu gewinnen, wurde eine etwa 1 n-Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, mit etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volumens absolutem Alkohol gemischt, mit gepulvertem Zink in recht großem Überschuß geschüttelt. Sofort setzte energische Reaktion ein, das Reaktionsgefäß wurde deshalb mit Eiswasser gekühlt. Die hellgelbe Lösung enthielt nach beendeter Reaktion kein freies Rhodan mehr, was auf die früher beschriebene Art — Schütteln mit Wasser und Prüfung auf Schwefelsäure oder Behandlung mit Eisenpulver — festgestellt wurde.

Daß diese aber erhebliche Mengen von *Zinkrhodanid* enthielt, ging daraus hervor, daß eine mit Wasser behandelte Probe mit Sodalösung reichlich Zinkcarbonat, mit Eisenchlorid eine intensive, rotbraune Färbung und mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag von Rhodansilber lieferte. Die Versuche, das Zinkrhodanid aus der

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 74 (1842).

Lösung als reine Verbindung zu isolieren, mißlangen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade blieb als Rückstand eine krystallinische, gelbgefärbte, widerlich riechende Substanz übrig, die nicht vollständig in Wasser löslich war; ich habe mich darum mit den qualitativen Ergebnissen des Versuches begnügt.

Cadmium.

Cadmiumrhodanid, $\text{Cd}(\text{SCN})_2$, wurde wie Zinkrhodanid zum erstenmal von Meitzendorff¹⁾ dargestellt. Es ist wie dieses weiß und krystallinisch, jedoch weniger löslich in Wasser und Alkohol.

Für die Darstellung des Rhodanids aus Cadmium und Rhodan wurde ebenso verfahren wie beim Zink; eine etwa 1 n-Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, mit absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit Cadmiumschnitzeln geschüttelt. Das Metall wurde merkbar von der Lösung geätzt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündigem Schütteln konnte das Eintreten von Ausfällung einer weißen Substanz beobachtet werden. Die Reaktion wurde durch mehrstündiges Schütteln in der Maschine zu Ende gebracht, die Abwesenheit von freiem Rhodan dann in der beim Zink erwähnten Weise ermittelt.

In der Lösung waren durch die gewöhnlichen Reagenzien beträchtliche Mengen von *Cadmiumrhodanid* nachzuweisen. Die weiße ausgefällte Substanz wurde mit dem Lösungsmittel gewaschen, ihre qualitative Untersuchung ergab, daß sie wenigstens zum Teil aus Cadmiumrhodanid bestand.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Körper analysiert. Das Cadmium wurde als Sulfat bestimmt. Von den Elementen der Rhodangruppe wurde lediglich der Schwefel bestimmt. Die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure wurde nach einer Methode vollführt, die ich seitdem fast ausschließlich bei

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 74 (1842).

der Schwefelbestimmung anorganischer Rhodanide gebraucht habe.

Die Substanz, in wäßriger Lösung oder in Wasser suspendiert, wird zunächst mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit davon gefärbt wird. Das Cyan des Rhodanradikals wird dabei als *Bromcyan* abgespalten und der Schwefel zum größten Teil, obgleich nicht quantitativ in *Schwefelsäure* übergeführt. Nun wird mit einer größeren Quantität konzentrierter oder besser rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure völlig beseitigt ist, danach mit Wasser verdünnt und mit Chlorbarium gefällt. Das Verfahren liefert befriedigende Resultate.

0,7204 g gaben 0,6451 CdSO₄.

0,3776 g „ 0,7288 BaSO₄.

	Ber. für Cd(SCN ₂)	Gef.
Cd	49,13	48,27
S	28,02	26,50

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist ja keine vorzügliche, jedoch, wie mir scheint, genügend, um die Identität der Substanz mit Cadmiumrhodanid außer Zweifel zu stellen.

Die bei der Einwirkung des Rhodans auf Cadmium verbrauchte Metallquantität entspricht keineswegs der Rhodanmenge, sondern ist erheblich geringer. Es macht dies wahrscheinlich, daß außer Rhodanidbildung kompliziertere Reaktionen, woran der Alkohol teilnimmt, sich abspielen.

Quecksilber.

Eine Lösung von Rhodan in reinem Tetrachlorkohlenstoff, mit etwa 12 g Brom in 200 ccm Solvens hergestellt, wurde mit einem großen Überschuß von Quecksilber geschüttelt. Es trat dabei sofortige Einwirkung ein, es entstand ein grauweißer Niederschlag, und das Quecksilber zerfiel allmählich zum Teil in ein graues Pulver. Nach 6stündigem Umschütteln an der Maschine enthielt die Lösung kein freies Rhodan mehr.

Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Quecksilbers auf mechanischem Wege entfernt worden war, wurde das grünlliche Reaktionsprodukt, welches, wie schon vorher (S. 224) gezeigt, von *Mercurirhodanid* völlig frei war, zwecks Beseitigung der letzten Quecksilberreste auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salpetersäure digeriert, wobei die Farbe allmählich in gelblich Weiß überging. Nach dem Waschen mit heißem Wasser und Trocknen bei etwa 70° wurde die Substanz analysiert.

Die Schwefelbestimmung geschah wie beim Cadmium angegeben, das Quecksilber wurde wie folgt bestimmt:

Die Substanz wurde in Bromwasser gelöst, der Überschuß an Brom mit schwefliger Säure und diese ihrerseits durch mehrstündiges Saugen eines Luftstroms durch die Flüssigkeit entfernt. Aus der so erhaltenen Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid gewogen.

I.	0,5867 g	gaben	0,5295 HgS.
	0,9393 g	„	0,8307 BaSO ₄ .
II.	1,0589 g	„	0,9436 BaSO ₄ .

	Ber. für	Gef.	
	Hg ₂ (SCN) ₂	I	II
Hg	77,50	77,77	—
S	12,42	12,19	12,24

Die Analysen charakterisieren also die gelbweiße Substanz als *Quecksilberrhodanür* Hg₂(SCN)₂; womit auch ihre Reaktionen völlig übereinstimmen.

Die Einwirkung von freiem Rhodan auf Quecksilber führt auch in *Äther* und *Schwefelkohlenstoff* lediglich zu Rhodanür, d. h. es wird allgemein durch Einwirkung von Rhodan auf Quecksilber in Überschuß *ausschließlich Quecksilberrhodanür* gebildet.

Aluminium.

Eine mit 16 g Brom in 200 ccm absolutem Äther bereitete Rhodanlösung wurde mit Aluminiumspänen geschüttelt. Das erste Anzeichen einer Einwirkung des Rhodans auf das Metall war eine allmählich eintretende

Rotfärbung des Äthers, wahrscheinlich von kleinen Mengen von Eisen im Aluminium herrührend. Bald setzte auch das Abscheiden eines graubraunen, krystallinischen Körpers ein.

Nach etwa 12 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen, eine beträchtliche Quantität von Substanz war ausgeschieden und in der Lösung konnte freies Rhodan nicht weiter nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Äthers wurde nun bei gelinder Wasserbadhitze abdestilliert; als einige Kubikzentimeter Flüssigkeit übrig waren, trat Krystallisation einer weißen Substanz ein. Mit dem Ätherdestillat wurden neue Mengen Substanz aus dem Rohprodukt extrahiert und dieses Verfahren wiederholt, bis von dem letzteren nur eine kleine Quantität eines graubraunen amorphen Körpers übrig blieb. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Dekantieren mit kleinen Mengen absoluten Äthers gereinigt, bis die Lösung farblos wurde, alsdann der Äther abgeseigt und die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der so gewonnene, in Tafeln krystallisierende Körper hatte den stechenden Geruch des Rhodanwasserstoffs. Er war äußerst hygroskopisch, wurde an der Luft sofort klebrig und zerfloß dann zu einem völlig klaren, farblosen Sirup, der sich in Wasser vollständig auflöste. In der Lösung waren Aluminium- und Rhodanionen nachzuweisen. Die Auflösung des Körpers in ganz wenig Wasser geschah unter beträchtlicher Erhitzung, ferner entwich dabei Äther, weshalb der Körper offenbar eine *Ätherverbindung des Aluminiumrhodanids* darstellte.

Versuche, den Äther durch Erhitzen zu vertreiben, um dadurch zum einfachen Rhodanid zu gelangen, hatten keinen Erfolg, weil dabei eine durchgreifende Zersetzung eintrat.

Bei der Analyse der Substanz wurden lediglich Aluminium und Schwefel bestimmt, letzterer durch Oxydation mit Brom und Salpetersäure.

0,4118 g	gaben	0,0598	Al_2O_3 .	
0,3764 g	„	0,7505	BaSO_4 .	
	Ber. für		$\text{Al}(\text{SCN})_3 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	Gef.
Al		7,74		7,70
S		27,49		27,37

Der weiße krystallisierte Körper stellt sich somit als eine Verbindung von $\text{Al}(\text{SCN})_3$ mit 2 Molekülen Äther dar.

Die Verbindung ist außer in Äther auch in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Flüssigkeiten löslich.

Das Aluminiumrhodanid ist vorher nicht in krystallisierter Form erhalten worden.

Versuche zu seiner Herstellung wurden von Meitzen-dorff angestellt¹⁾, der eine wäßrige Lösung des Rhodanids durch Absättigung von Rhodanwasserstoff mit Aluminiumhydroxyd gewann. Beim Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade wurde eine gummiartige Masse erhalten, die nicht analysiert wurde, die aber von Meitzen-dorff als die gesuchte Verbindung aufgefaßt wurde. Meines Erachtens konnte aber dies schwerlich der Fall sein, da eine wäßrige Lösung des Rhodanids kaum das Eintrocknen bei Wasserbadhitze ertragen kann, ohne weitgehender Zersetzung durch Hydrolyse anheimzufallen.

Zinn.

Von den einfachen Rhodanverbindungen des Zinns ist bisher nur das *Stannorhodanid* $\text{Sn}(\text{SCN})_2$ in krystallisiertem Zustande bekannt. Versuche zur Herstellung des *Stannirhodanids* $\text{Sn}(\text{SCN})_4$ fehlen zwar nicht. Clasen²⁾ versuchte frisch ausgefälltes $\text{Sn}(\text{OH})_4$ in Rhodanwasserstoff zu lösen, es konnte aber keine Einwirkung der Säure auf das Zinnhydrat beobachtet werden. H. Aron³⁾ hat später eine Wasserlösung von Rhodanwasserstoff mehrere Stunden lang mit Zinnhydrat geschüttelt. Dieses

¹⁾ Pogg. Ann. 56, 72 (1842).

²⁾ Journ. prakt. Chem. 96, 349 (1865).

³⁾ Dissertation. Berlin 1908.

ging dabei in der Tat zum Teil in Lösung und beim Einengen wurde als Rückstand ein gelbes, zersetzliches Öl erhalten.

Ferner versuchte er, das Stannirhodanid in *organischen* Solvenzien herzustellen. Durch Umsetzung von Zinnchlorid mit Bleirhodanid in absolutem Äther und nachheriges Abdampfen des Äthers konnte ein gelbes Öl gewonnen werden, in welchem das Molekülverhältnis von Zinn zu Rhodan $\frac{1}{4}$ betrug, und welches deshalb zweifelsohne $\text{Sn}(\text{SCN})_4$ enthielt. Es gelang indessen nicht, daraus ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen.

1. Lösungsmittel Äther.

Beim ersten meiner Versuche zur Herstellung des Zinnrhodanids wurde eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, mit gefällttem Zinn in ziemlich großem Überschuß geschüttelt. Nach kurzer Zeit setzte unter beträchtlicher Wärmeentwicklung die Reaktion ein, weshalb das Gefäß mit Eiswasser gekühlt wurde. Bald fing ein schweres, gelbes Öl an, sich aus der Lösung abzuscheiden, das Zinn zu großen Klumpen zusammenbackend.

Durch energisches Umschütteln mit neuen Zinnmengen wurde jedoch bewirkt, daß das ölige Produkt in Lösung ging. Das Umschütteln wurde noch einige Zeit in der Maschine fortgesetzt, wonach eine qualitative Untersuchung der Lösung ergab, daß diese reichlich eine *Stannirhodanverbindung* enthielt und ferner, daß alles Rhodan verzehrt worden war.

Zwecks Isolierung des Rhodanids wurde die hellgelbe Lösung bei Zimmerwärme im Vakuum eingedampft; als Rückstand wurden einige Kubikzentimeter eines dickflüssigen, gelben Öls erhalten. Alle Versuche, dieses Öl in Krystalle umzuwandeln, mißlingen; selbst beim Abkühlen in einer Kältemischung konnte keine Spur von Krystallen entdeckt werden. Das Öl war in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, bei Behandeln mit Wasser

trat Zersetzung unter Abscheidung eines gelbweißen Niederschlages ein.

In *Schwefelkohlenstoff* war das Rhodan ohne Einwirkung auf Zinn, wahrscheinlich wegen der Unlöslichkeit des Stannirhodanids in diesem Lösungsmittel. Die große Löslichkeit des Rhodanids in Äther legte nahe, durch einen Zusatz von Äther zum Schwefelkohlenstoff vielleicht die Löslichkeit in angemessene Grenzen zu bringen.

2. Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff und Äther.

Eine Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, aus 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet und mit etwa 30 g absolutem Äther verdünnt, wurde mit gefällttem Zinn (11,8 g oder dem doppelten der berechneten Menge) geschüttelt. Es fand dabei eine sichtbare Einwirkung auf das Metall statt, jedoch ohne erhebliche Wärmeentwicklung oder Abscheidung eines öligen Produkts. Das Schütteln dauerte einige Stunden: die Lösung enthielt nachher kein freies Rhodan, dagegen große Mengen einer Stannirhodanverbindung. Von den anfänglichen 11,8 g Zinn waren jetzt 6,4 g übrig, so daß statt der berechneten 5,9 bei der Reaktion 5,4 g verzehrt worden waren.

Die hellgelbe Lösung wurde bei Zimmerwärme im Vakuum eingeengt, wobei bald gelbe, anscheinend prismatische Krystalle anschossen. Es wurde etwa auf die Hälfte des anfänglichen Volumens eingedampft, wobei mehrere Gramm krystallisierter Substanz ausfielen. Beim Absaugen der Krystalle wurde Feuchtigkeit vorsichtig ferngehalten.

Um den anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu beseitigen, wurde alsdann während einer Viertelstunde ein trockner Luftstrom über die Krystallmasse gesogen.

Der erhaltene Körper war *gelb gefärbt*, die Färbung war indessen nicht homogen und stammte daher aller Wahrscheinlichkeit nach von Beimischungen her. Die Substanz rauchte schwach an der Luft und roch stechend

nach Rhodanwasserstoff. Der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, wurde sie sofort klebrig und zerfloß dann ziemlich rasch in einen gelben, völlig klaren Sirup. Dieser trocknete beim Liegen an der Luft allmählich zu einem gelben Harz ein; wurde er mit Wasser übergossen, so trat Zersetzung ein. In einem Glasrohr eingeschmolzen, ist die Substanz monatelang haltbar, im Vakuum verliert sie aber allmählich ihr krystallinisches Aussehen und nimmt gleichzeitig eine immer dunklere, zuletzt hellbraune Farbe an. Es kann dies nicht anders gedeutet werden, als daß im Vakuum etwas von der Substanz entweicht.

Beim Öffnen der Vakuumlöcke, worin eine größere Menge des krystallisierten Körpers einige Zeit aufbewahrt wurde, konnte in der That der Geruch nach Äther verspürt werden, weshalb in der krystallisierten Substanz offenbar ein Ätheradditionsprodukt vorlag. Demgemäß nimmt der braune Körper, in den sich dieses im Vakuum verwandelt, bei der Einwirkung von Äther diesen mit großer Begierde unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf.

Die Analyse des gelben krystallisierten Körpers wurde selbstverständlich an einem frisch dargestellten Präparat ausgeführt. Das Zinn wurde nach Oxydation mit Brom und Salpetersäure nach dem Verfahren von Löwenthal in Zinnhydrat übergeführt und als Oxyd gewogen. Für die Schwefelbestimmung wurde zunächst wie gewöhnlich mit Brom und Salpetersäure oxydiert, alsdann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde, in Wasser suspendiert, durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfid übergeführt, und aus dem Filtrat, nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Kohlensäure, die Schwefelsäure bestimmt.

0,8399 g gaben 0,2513 SnO₂.

0,4743 g „ 0,8859 BaSO₄.

	Ber. für Sn(SCN) ₄ · 2(C ₂ H ₅) ₂ O	Gef.
Sn	23,80	23,58
S	25,65	25,64

Die Substanz stellte also eine Verbindung von $\text{Sn}(\text{SCN})_4$ mit 2 Molekülen Äther dar. Die Zahl der addierten Äthermoleküle ist somit dieselbe wie im Ätherat des Aluminiumrhodanids. Während aber im letzteren der Äther verhältnismäßig fest gebunden ist (das Ätherat kann über konz. Schwefelsäure im Vakuum mehrere Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden), sind die Äthermoleküle der Stanniverbindung augenscheinlich sehr locker gebunden.

Es erklärt dies das Verhalten des Stannirhodanids zu Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Solvenzien. Versucht man nämlich, das Ätherat in diesen Flüssigkeiten in Lösung zu bringen, so erleidet die Substanz schon bei Zimmerwärme Zersetzung, indem gelbe, scheinbar amorphe Körper sich abscheiden. Allein, fügt man dem Lösungsmittel ein wenig Äther hinzu, so tritt glatte Auflösung ein.

Wie später berichtet werden soll, ist es mir gelungen, das Ätherat des Zinnrhodanids nach einem anderen Verfahren, und zwar als farblose Verbindung, herzustellen.

Arsen.

1. Lösungsmittel Äther.

Etwa 5 g im Kohlensäurestrom sublimiertes Arsen wurden mit einer Lösung von Rhodan in absolutem Äther geschüttelt. Die angewandte Rhodanmenge entsprach der Formel des *Arsentriirhodanids*. Das Metall wurde augenscheinlich recht träge von der Rhodanlösung angegriffen, weshalb das Umschütteln mehrere Tage hindurch, oder bis der Arsenrückstand sich nicht weiter verminderte, fortgesetzt wurde. Das Gewicht des Rückstandes betrug etwa 2 g.

Während der Reaktion war eine kleine Menge eines gelben amorphen Körpers ausgefallen. In der ätherischen Lösung konnte freies Rhodan weder durch Schütteln mit Eisenpulver, noch mittels der Schwefelsäurereaktion

nachgewiesen werden, dagegen waren erhebliche Quantitäten einer Arsenrhodanverbindung zugegen.

Bei einem Versuch, die Lösung ohne Innehalten besonderer Vorsichtsmaßregeln zu filtrieren, wurde diese getrübt, wahrscheinlich durch hydrolytische Wirkung der Luftfeuchtigkeit.

Die Trübung konnte jedoch vermieden werden, wenn die Filtrierung in einer trocknen Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde.

Die Lösung rauchte schwach an der Luft und roch stechend, etwa wie Rhodanwasserstoff. Sie wurde zwecks Isolierung des Arsenrhodanids im Vakuum bei Zimmerwärme eingeeengt. Dabei wurden aber keine Krystalle erhalten, sondern die Lösung verhielt sich ebenso wie diejenige des *Stannirhodanids*, sie ging allmählich in ein gelbes Öl über. Beim Aufbewahren über Nacht im Exsiccator wurde dieses getrübt und trocknete dann rasch zu einem gelben Harz ein.

2. Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.

Eine Lösung von Rhodan in gereinigtem Schwefelkohlenstoff, aus etwa 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet, wurde mit einem großen Überschusse, etwa 50 g, von gepulvertem Arsen während 12 Stunden geschüttelt. Die nachherige Prüfung der Lösung auf freies Rhodan lieferte ein negatives Resultat, dagegen waren erhebliche Quantitäten eines *Arsenrhodanids* vorhanden. Die schwach gelbe Lösung wurde in Kohlensäureatmosphäre filtriert und dann im Vakuum eingeeengt.

Es trat dabei Krystallisation ein, die anfänglich ausgeschiedenen Krystalle waren ganz farblos. Das Konzentrieren der Lösung wurde so weit getrieben, daß die sich abscheidenden Krystalle einen schwach gelblichen Farbenton zeigten. Die Mutterlauge wurde nun abgesehen, und über die Krystalle auf dem Filter so lange ein trockner Luftstrom gesogen, bis der Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwunden war. Ich benutzte

dafür zwei gleichgroße Trichter mit plangeschliffenen Rändern, der untere enthielt die Siebscheibe, der obere war mittels eines Gummischlauchs an zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geschaltet.

Die anfänglich stark glänzende, weiße Krystallmasse verlor während der Verdrängung des Schwefelkohlenstoffs ihren Glanz: nach beendeter Operation wurde sie in ein Wäageglas mit gut eingeschliffenem Stöpsel übergeführt und im Exsiccator aufbewahrt.

Zur Analyse wurde die Substanz in Natronlauge gelöst, mit Brom im Überschuß oxydiert, die alkalische Lösung dann mit größter Vorsicht mit einem großen Überschuß von konz. Salpetersäure vermischt und bis zur Trockenheit auf dem Wasserbade eingedampft. In dem Rückstand wurde dann, nachdem die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoff beseitigt worden war, die Schwefelsäure bestimmt. Im Filtrate vom Bariumsulfat wurde, nachdem das Barium mit Schwefelsäure entfernt worden war, die Arsensäure mit Magnesiainixtur gefällt und als Pyroarsenat gewogen. Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung.

I. 0,3769 g gaben 1,0050 BaSO₄ und 0,2463 Mg₃As₂O₇.
 II. 0,4482 g „ 1,1971 „ „ 0,2888 „

	Ber. für As(SCN) ₃	Gef.	
		I	II
S	38,58	36,61	36,67
As	30,08	31,55	31,11

Die Übereinstimmung der gefundenen und für As(SCN)₃ berechneten Prozentzahlen ist nicht besonders befriedigend, da aber aus der qualitativen Untersuchung der Substanz hervorging, daß diese ein *Arsenrhodanid* enthielt, kann ohne Bedenken geschlossen werden, daß die Substanz ihrer Hauptmenge nach aus As(SCN)₃ bestand. *Das freie Rhodan liefert also mit metallischem Arsen Arsen-trirhodanid.*

Die Beimischungen sind wahrscheinlich Arsen-trioxyd

oder ein Oxyrhodanid, durch Einwirkung der Feuchtigkeit gebildet.

Daß die Substanz nicht ganz rein war, ging u. a. daraus hervor, daß sie beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff einen kleinen Rückstand von weißer bis gelbweißer Farbe zurückließ.

Bei Aufbewahren nimmt das Arsenrhodanid auch in ganz trockner Atmosphäre rasch eine gelbe Farbe an und wird zuletzt gelbbraun. Zugleich verliert es seine krystallinische Struktur und scheint demnach eine durchgreifende Veränderung zu erleiden.

Ein Arsenrirhodanid ist früher von Miquel¹⁾ beschrieben worden, der es aus *Arsenrichlorid* und *Bleirhodanid* darstellte. Das in schlechter Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde durch Sublimieren gereinigt, es wurde aber dabei zum größten Teil zersetzt. Die als salmiakähnliche Krystalle erhaltene Substanz ergab einen As-Gehalt von 31,28 Proz. Eigentümlich erscheint die Angabe Miquels, daß $\text{As}(\text{SCN})_3$ in Benzol, Äther und anderen organischen Flüssigkeiten unlöslich sei.

Antimon.

Eine größere Menge pulverisierten Antimons wurde mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung, etwa 1 n., unter stetigem Umschütteln digeriert. Nach etwa 12 Stunden konnte in der schwach gelben Lösung freies Rhodan nicht mehr nachgewiesen werden; von einem *Antimonrhodanid* waren aber erhebliche Quantitäten vorhanden. Der Isolierung traten jedoch gewisse Schwierigkeiten entgegen, da die Lösung sich gegen Feuchtigkeit als äußerst empfindlich erwies; beim Filtrieren in Kohlen säureatmosphäre konnte das Ausfallen eines weißen Körpers nicht vermieden werden.

Das *Antimonrhodanid* scheint demnach noch hygroskopischer zu sein als *Arsenrhodanid*, und da letzteres nur

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 11, 351 (1877).

in stark verunreinigtem Zustande erhalten wurde, wurde auf weitere Versuche zur Isolierung des reinen Antimonrhodanids verzichtet.

Ein Antimonrhodanid ist meines Wissens bisher nicht dargestellt worden.

Eisen.

Im vorstehenden ist mehrmals die rote Färbung, die ätherische oder mit Äther gemischte Rhodanlösungen mit metallischem Eisen ergeben, als Reagens auf freies Rhodan benutzt worden. Da die rote Farbe ihrem Tone nach mit derjenigen ätherischer *Eisenrhodanidlösungen* übereinstimmte, wurde ohne weiteres angenommen, daß sie von diesem Rhodanid stammte.

Es war jedoch von Interesse, das einfache Eisenrhodanid $(\text{Fe}(\text{SCN})_3)$, das bisher nicht in wasserfreiem Zustande hergestellt zu sein scheint, aus seinen Lösungen abzuscheiden.

Bei den Versuchen in größerem Maßstabe wurde als Lösungsmittel absoluter Äther gebraucht, da ja Anlaß zur Annahme war, das Rhodanid sei in diesem beträchtlich löslich. Das Eisen kam als *Ferrum reductum*, nicht pyrophorisch, zur Verwendung. Da bei vorläufigen Versuchen sich herausgestellt hatte, daß überschüssiges *Ferrum reductum* mit Rhodan hauptsächlich *Eisenrhodanür* $\text{Fe}(\text{SCN})_2$ gibt, wurde bei den eigentlichen Versuchen das Metall in weniger als der berechneten Menge verwendet.

In einer größeren Stöpselflasche wurde eine aus 32 g Brom in etwas mehr als 300 ccm absolutem Äther dargestellte Rhodanlösung mit 4,6 g *Ferrum reductum* geschüttelt. Die theoretische Eisenmenge betrug 7,4 g. Die Rhodanlösung färbte sich beim Umschütteln mit dem Eisenpulver sofort *violettrot*, wurde rasch undurchsichtig und nahm dann allmählich den rein violetten Farbenton einer Permanganatlösung an.

Weil das Rhodan in Überschuß vorhanden war,

konnte die Beendigung der Reaktion nicht aus dem Verschwinden des freien Rhodans aus der Lösung ersehen werden, weshalb ich das Schütteln etwa drei Tage fortsetzte. Beim Filtrieren der Lösung zeigte sich, daß eine große Menge einer dunkelvioletten, krystallinischen Substanz ausgefallen war und sich zum Teil am Boden des Gefäßes sehr hartnäckig festgesetzt hatte. Die Krystallmasse wurde auf das Saugfilter gebracht, rasch mit ein wenig absolutem Äther gewaschen, der Äther mit einem trocknen Luftstrom vertrieben und die Substanz dann in ein gewogenes Wägegglas gebracht. Ihr Gewicht betrug etwa 12 g.

Der so gewonnene Körper bildete ein krystallinisches dunkelviolettes Pulver, in dem einzelne glänzende Schuppen unterschieden werden konnten. Der Geruch war derselbe stechende, an Rhodanwasserstoff erinnernde, den ich an den Rhodaniden des Aluminiums, des Zinns und des Arsens wahrgenommen hatte. Wie letztere, erwies sich die Substanz als stark hygroskopisch; beim Stehenlassen an der Luft wurde die Masse bald klebrig und zerfloß dann allmählich zu einem dunkelbraunroten Sirup. In Wasser sowie in Alkohol löste sich die Substanz mit der für Eisenrhodanid eigentümlichen Farbe, doch blieb in beiden Solvenzien eine geringe Menge eines schweren, rotbraunen Pulvers zurück.

Die qualitative Analyse der wäßrigen Lösung ergab, daß der violette Körper eine *Ferrirhodanverbindung* enthielt, daneben konnte nachgewiesen werden, daß dieser kein *Ferrosalz* beigemischt war.

Bei der quantitativen Analyse wurden der Eisen-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalt ermittelt, ersterer nach Oxydation mit Brom und Salpetersäure in der gewöhnlichen Weise, letzterer durch Verbrennung nach Liebig.

Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung.

1. 0,5319 g gaben 0,1890 Fe_2O_3 und 1,4592 BaSO_4 .
 0,1994 g „ 0,1084 CO_2 und 0,0143 H_2O .

II. 0,2984 g „ 0,1017 Fe_2O_3 und 0,8556 BaSO_4 .
 0,2071 g „ 0,1144 CO_2 und 0,0146 H_2O .

	Ber. für $\text{Fe}(\text{SCN})_3$	Gef.	
		I	II
Fe	24,28	24,80	23,84
S	41,78	37,66	39,37
C	15,64	14,83	15,07
H	—	0,80	0,79

Der Ausfall der Analyse ist nicht besonders günstig, namentlich ist die Differenz der Schwefelwerte erheblich. Da aber die Substanz sich den Reagenzien gegenüber wie eine Ferrirhodanverbindung verhielt, muß aus den Analysen gefolgert werden, daß sie ihrer Hauptmenge nach aus $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ bestand.

In der Hoffnung, aus der ätherischen Mutterlauge reines krystallisiertes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ zu gewinnen, wurde diese bei Zimmerwärme im Vakuum eingengt. Es krystallisierte jedoch nichts aus, sondern die Flüssigkeit ging allmählich in einen schwarzvioletten Kuchen über. In Alkohol erwies sich das Rhodanid als gar zu leichtlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff hingegen als praktisch unlöslich. Es wurde deshalb auf weitere Versuche, das rohe Eisenrhodanid zu reinigen, verzichtet.

Mangan.

Das Verhalten der Rhodanlösungen gegenüber Mangan bietet nichts von besonderem Interesse. Das pulverisierte Metall löst sich ziemlich glatt auf, wenn es mit einer alkoholhaltigen Rhodanlösung behandelt wird. Die sich ergebende Lösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach ein *Manganorhodanid*, das beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade als schwach braungefärbter Sirup zurückbleibt.

Die ungemein große Löslichkeit des Manganorhodanids in Wasser und Alkohol erschwert die Reinigung des Rohprodukts durch Krystallisation.

Nickel.

Eine Lösung von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, mit absolutem Alkohol versetzt, wurde mit gepulvertem Nickel geschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich *tief grün*. Nach beendeter Einwirkung wurde das Solvens abdestilliert und dabei als Rückstand eine schokoladefarbige Masse von eben derselben Farbe wie wasserfreies $\text{Ni}(\text{SCN})_2$ erhalten. In Wasser war diese zum Teil und mit grüner Farbe löslich, in der Lösung konnten *Nickel-* und *Rhodanionen* nachgewiesen werden.

Kobalt.

Eine Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, aus 16 g Brom bereitet und mit etwa $\frac{1}{5}$ ihres Volumens an absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit reduziertem Kobalt in beträchtlichem Überschuß geschüttelt. Die Lösung färbte sich dabei sofort blau. Der Vorgang war von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, weshalb das Gefäß anfänglich mit Eiswasser gekühlt wurde.

Die sich ergebende Lösung war *tief blau* und zeigte nicht die Reaktionen des freien Rhodans. Aus der filtrierten Lösung konnten durch Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 15 g einer dunkelblauen, krystallinischen Substanz isoliert werden. In Wasser war sie mit rosenroter Farbe und ohne nennenswerten Rückstand löslich, die Lösung enthielt *Kobaltorhodanid*.

Bei vorsichtigem Erhitzen des blauen Körpers verwandelte sich dieser in eine Substanz von eben derselben gelbbraunen Farbe wie wasserfreies Kobaltrhodanür $\text{Co}(\text{SCN})_2$, woraus erhellte, daß der blaue Körper eine Alkoholverbindung von diesem letzteren darstellte. In der Tat nahm das gelbe Produkt, Alkoholdämpfen ausgesetzt, allmählich die blaue Farbe wieder an.

Silber.

Etwa 20 g feinverteiltes Silber, aus Chlorsilber durch Reduktion mit Ammoniumsulfid hergestellt, wurden mehrere

Stunden mit einer aus 8 g Brom in etwa 100 ccm Äther bereiteten Rhodanlösung geschüttelt. Nach Verlauf von 8 Stunden wurde die Lösung, die erhebliche Mengen freien Rhodans enthielt, abgegossen und die Silbermasse mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Danach wurde mit verdünntem Ammoniak digeriert. Als die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert wurde, entstand ein grauweißer Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Sein Gewicht betrug etwa 2 dg. Eine qualitative Untersuchung ergab, daß der Körper aus *Silberrhodanid* bestand.

Es wird also, wenn eine ätherische Rhodanlösung auf feinverteiltes Silber einwirkt, *Silberrhodanid* in geringer Menge gebildet. Wie die ätherische Lösung verhalten sich in dieser Hinsicht auch andere Rhodanlösungen.

Gold.

1. Eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 2,5 g Brom in 50 ccm Äther hergestellt, wurde mit 1,4 g aus Goldchlorid durch Reduktion mit Ferrosulfat gewonnenem Gold geschüttelt. Die Rhodanquantität entsprach etwas mehr als der für $\text{Au}(\text{SCN})_3$ berechneten. Die anfänglich schwach gelbe Rhodanlösung färbte sich beim Schütteln fast momentan *braungelb* und wurde dann rasch leuchtend *rotbraun*. Von nun ab konnte während zwanzigstündigen Schüttelns keine Veränderung weder im Aussehen des Goldpulvers, noch in der Färbung der Lösung wahrgenommen werden, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht eingetreten wäre.

Zwecks Entscheidung darüber, ob etwas Gold in Lösung gegangen sei, wurde eine kleine Quantität der Lösung mit wäßrigem Zinnchlorür behandelt. Bei Zimmerwärme wurde dabei kein Gold ausgeschieden, sondern die Lösung lediglich entfärbt, allein beim Erhitzen färbte sich die wäßrige Schicht zunächst weinrot, wonach das Ausfallen von dunkelviolettem, kolloidalem Gold einsetzte. Die Ätherlösung enthielt also kleine Goldmengen. Die

Isolierung der erzeugten Goldverbindung hielt ich für ganz aussichtslos, da deren Quantität augenscheinlich recht gering und in der Lösung die weitaus größte Menge des freien Rhodans noch vorhanden war.

2. *Gold und flüssiges Rhodan.* Da sich bei dem eben beschriebenen Versuch wahrscheinlich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, war es von großem Interesse zu entscheiden, ob durch verflüssigtes Rhodan, also Rhodan im höchstkonzentrierten Zustande, eine weitergehende Einwirkung auf das Gold erreicht werden konnte.

Zu einigen Dezigrammen geschmolzenen Rhodans wurde etwa 1 g reduziertes Gold gesetzt. Das Goldpulver erteilte sogleich der Rhodanschmelze eine tief rotbraune Färbung. Bei einer Temperatur von etwa 0° blieb die Mischung während einiger Tage flüssig und ging alsdann in eine teigige, rotbraune Masse über. Diese stellte, im Vakuum getrocknet und zerrieben, ein braunes Pulver dar, das beim Digerieren mit gewöhnlichem Äther sich zum Teil mit leuchtend braunroter Farbe auflöste.

Die farbige Substanz konnte aus der ätherischen Lösung in wäßrige übergeführt werden, wenn jene auf Wasser geschichtet und der Äther durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes vertrieben wurde. Die Wasserlösung zeigte etwa dieselbe Farbe wie die ätherische, beide blaßten beim Stehen schnell ab.

Die wäßrige Lösung wurde durch Erhitzen in wenigen Augenblicken entfärbt; sofortiges Entfärben bewirkte wäßrige Zinnchlorürlösung; wurde aber mit einem Überschusse davon erhitzt, so schied sich ein schwarzvioletter Niederschlag von Gold aus. Der rote Körper erwies sich somit als eine Goldverbindung.

Wenn die durch Erhitzen entfärbte wäßrige Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde, entstand ein ziemlich reichlicher, weißer Niederschlag, durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhebliche Mengen von Rhodanwasserstoff erhalten wurden.

Der in der Ätherlösung existierende rote Körper war

somit als eine Goldrhodanverbindung charakterisiert, woraus hervorgeht, daß freies Rhodan Gold in feinverteiltem Zustande unter Bildung eines Goldrhodanids angreift. Des kleinen Maßstabes halber, in dem der Versuch an- gestellt wurde, mußte auf das Isolieren des Rhodanids verzichtet werden.

Da die Verbindung von kalter Zinnchlorürlösung augenscheinlich reduziert wird, ohne metallisches Gold zu liefern, stellt sie sich als ein *Aurirhodanid* dar, wofür auch ihre Löslichkeit in Äther spricht.

Der Rückstand nach dem Extrahieren mit Äther stellte getrocknet etwa 0,4 g eines graugrünen Pulvers dar. Um zu entscheiden, ob in diesem eine Rhodangold- verbindung steckte, wurde etwa die Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff in Wasser behandelt. Das grüne Produkt verwandelte sich dabei rasch in ein braun- schwarzes, das nach dem Trocknen beim Schmelzen mit Soda und Salpeter metallisches Gold und Sulfat lieferte. Im Filtrat der Schwefelwasserstoffällung waren erheb- liche Quantitäten von Rhodanwasserstoff nachzuweisen.

Ein zweiter Teil des grünen Körpers wurde mit einer wäßrigen Rhodankaliumlösung digeriert. Es trat dabei teilweise Auflösung ein, der Rückstand war braun gefärbt. Die erhaltene, fast farblose Lösung schied beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Goldsulfid als dunkelbraunen Niederschlag aus.

Die letzten Versuche sind derart zu deuten, daß die grüne Substanz, die beim Behandeln des braunen Ein- wirkungsprodukts von Rhodan auf Gold mit Äther un- gelöst zurückbleibt, auch ein Goldrhodanid enthält und zwar *Aurorhodanid*, da dieses in Äther unlöslich sein soll und mit Rhodankalium tatsächlich ein in Wasser lös- liches Komplexsalz bildet.¹⁾

¹⁾ Cleve, Journ. prakt. Chem. 94, 14 (1865). Über komplexe Goldrhodanide vgl. auch die S. 221 zitierte Arbeit von Bjerrum und Kirschner.

II. Rhodan und metallorganische Verbindungen.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen haben den Zweck gehabt, über die *Konstitution* des freien Rhodans Aufschluß zu geben. Es versteht sich von selbst, daß es vor der Inangriffnahme dieser Aufgabe angemessen gewesen wäre, die Molekulargröße des freien Rhodans zu ermitteln; aus Gründen, die später erörtert werden, ist jedoch vorläufig darauf verzichtet worden.

Zunächst erschien es wichtig zu entscheiden, von welchem der drei Atome des Rhodanradikals, dessen *elektronegative Affinitätswirkungen* ausgehen. Da es offenbar dieses Atom ist, das beim Vereinigen des Rhodans mit Elementen oder Verbindungen direkt mit diesen verknüpft wird, mußte die Aufgabe dadurch gelöst werden können, daß man mittels des freien Rhodans Rhodanverbindungen von bekannter Struktur herstellte.

Derartige Rhodanide sind die *Alkyl-* und *Arylthiocyanide* nebst ihren Isomeren, den *Senfölen*, deren Identifizierung keine Schwierigkeiten bereitet. Nachdem Versuche, die Vereinigung des Rhodans mit Kohlenwasserstoffresten durch dessen Einwirkung auf *Alkyl-* und *Arylmagnesiumverbindungen* zu bewirken, keine wohldefinierte Produkte geliefert hatten, wurden Versuche mit *Quecksilberphenyl* und *Zinkäthyl* vorgenommen.

Quecksilberphenyl.

Zu einer absolut ätherischen Rhodanlösung wurden allmählich 22 g Quecksilberphenyl gesetzt. Die Rhodanquantität entsprach dem Verhältnis $(C_6H_5)_2Hg : 2SCN$. Die Quecksilberphenylkrystalle lösten sich in der ätherischen Flüssigkeit auf und letztere nahm sofort den charakteristischen Geruch des Phenylthiocyanids an. Nach kurzer Zeit fiel ein goldgelber, krystallinischer Körper aus, dessen Menge sich während etwa zweistündigen Umschüttelns der Menge beträchtlich vermehrte.

Nach 20stündigem Stehen wurde die Krystallmasse abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und getrocknet.

Ausbeute etwa 13 g. Die Ätherlösung wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt, um ein wenig überschüssiges Rhodan als Quecksilberrhodanür zu entfernen, der Äther alsdann auf dem Wasserbade abdestilliert. Als Rückstand blieben dabei einige Kubikzentimeter eines sehr scharf riechenden Öls sowie eine geringe Menge eines gelben Körpers zurück.

Das Öl wurde rektifiziert; nachdem etwas Äther übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 232° , wonach die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 232° und 234° überdestillierte. Bei nochmaligem Destillieren der Mittelfraktion wurde eine fast farblose Flüssigkeit von völlig demselben Geruch wie *Phenylthiocyanid* erhalten, die bei 232 — 233° (korr.) siedete. Ausbeute 5,5 g. Da *Phenylthiocyanid* C_6H_5SCN bei 232° siedet, wurde auf die Identität der Flüssigkeiten geschlossen. *Es wird also bei der Einwirkung des freien Rhodans auf Quecksilberphenyl Phenylthiocyanid gebildet.*

Von dem gelben krystallisierten Körper, der sich aus der Ätherlösung ausschied, wurde eine kleine Quantität mit Wasser ausgekocht.

Im Wasser war nachher kein Quecksilber nachzuweisen, also enthielt die gelbe Substanz kein *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$.

Es wurde nun versucht, die Substanz aus Alkohol umzukrystallisieren, und in der Tat wurden beim Abkühlen der heiß gesättigten Alkohollösung farblose Tafeln ausgeschieden. Das Rohprodukt wurde mit heißem Alkohol erschöpfend extrahiert, es blieben dabei nur wenige Dezigramme eines gelben, amorphen Körpers übrig. Die derart rein dargestellte Substanz schmolz bei 231 bis $232,5^{\circ}$, der Schmelzpunkt blieb nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol unverändert. Bei Aufbewahren nahmen die farblosen Krystalle allmählich einen blaßgelben Farbenton an, wurden sie über den Schmelzpunkt erhitzt, so trat Zersetzung ein.

Zur qualitativen Prüfung wurde die Substanz zu-

nächst mit *Brom* in Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei eine Lösung von *freiem Rhodan* erhalten wurde, die Verbindung enthielt also eine an das *Quecksilber* gekettete Rhodangruppe, da in den organischen Rhodaniden, die Rhodan an *Kohlenstoff* gebunden halten, die Rhodangruppe durchaus nicht mit Brom abzuspalten ist.

Ferner wurde durch Behandeln von *Phenylmerkurijodid* C_6H_5HgJ mit freiem *Rhodan* in Schwefelkohlenstoff eine mit dem Körper vom Schmelzpt. 231—232,5° identische Verbindung erhalten. Ersterer war damit als *Phenylmerkurirhodanid* C_6H_5HgSCN charakterisiert.

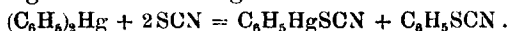
Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz zunächst mit Brom in geringem Überschuß behandelt, wobei *Brombenzol* abgeschieden wurde und das Quecksilber in Lösung ging.

Der Bromüberschuß wurde mit schwefliger Säure beseitigt und diese wiederum durch stundenlanges Durchleiten eines Luftstromes. Aus der so bereiteten Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Die Schwefelbestimmung geschah durch Oxydation mit Brom und Salpetersäure, die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,3964 g	gaben	0,2765 HgS.
0,6601 g	„	0,4571 BaSO ₄ .
0,3261 g	„	11,7 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.
	Ber. für C_6H_5HgSCN	Gef.
Hg	59,67	60,11
S	9,56	9,51
N	4,18	4,21

Das Ergebnis der Untersuchung über die Einwirkung des Rhodans auf *Quecksilberphenyl* läßt sich somit in der folgenden Gleichung zusammenfassen:



Die Einwirkung des *Jods* auf Quecksilberphenyl verläuft in organischen Flüssigkeiten obiger Gleichung ganz analog.

Das *Phenylmerkurirhodanid* ist früher von R. Otto¹⁾

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 1, 182 (1870).

dargestellt worden durch Erhitzen von *Quecksilberphenyl* mit *Quecksilberrhodanid*. Es wurde dabei in Gestalt kleiner Tafeln vom Schmelzp. 226—227° gewonnen.

Zinkäthyl.

Eine etwa 1 n, absolut ätherische Rhodanlösung wurde tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 10 g Zinkäthyl in absolutem Äther versetzt. Die Rhodanmenge entsprach dem Verhältnis $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 : 4\text{SCN}$. Jeder Tropfen der Zinkäthyllösung erzeugte in der Rhodanlösung einen rein weißen Niederschlag, und als die Mischung der Lösungen vollzogen war, hatte sich eine beträchtliche Quantität des weißen Körpers abgeschieden.

Die fast farblose Ätherlösung wurde abgesogen, der Niederschlag mit absolutem Äther gewaschen und alsdann im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 13 g. Der weiße Körper war in Wasser ohne Rückstand löslich, in der Lösung konnten große Mengen von *Zinkrhodanid* nachgewiesen werden.

Zur Analyse wurde das Zink als Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen, der Schwefel in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

I.	0,2486 g	gaben	0,1084	ZnO.
	0,4944 g	„	1,2337	BaSO ₄ .
II.	0,3706 g	„	0,1620	ZnO.

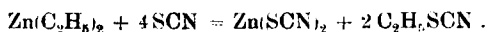
	Ber. für	Gef.	
	Zn(SCN) ₂	I	II
Zn	35,97	35,03	35,12
S	35,27	34,26	—

Die ermittelten Zink- und Schwefelzahlen weichen um rund 1 Proz. von den berechneten ab. Das bei der Reaktion ausgefällte Zinkrhodanid war demgemäß nicht ganz rein.

Die ätherische Mutterlauge wurde zunächst mit Wasser ausgeschüttelt, wobei etwas Zinkrhodanid ins Wasser überging. Alsdann wurde mit verdünnter Soda-lösung geschüttelt und zuletzt die Lösung mit Chlor-

calcium entwässert. Beim Abdestillieren des Äthers im Wasserbade blieben einige Kubikzentimeter einer gelblichen Flüssigkeit übrig. Diese wurde der Rektifikation unterworfen. Die Hauptfraktion stellte eine bei 143 bis 144° siedende, farblose Flüssigkeit dar, von eben demselben Geruch wie das gewöhnliche *Äthylthiocyanid*. Da letzteres bei 145° unter gewöhnlichem Druck siedet und mit der Flüssigkeit vom Siedep. 143—144° die größte Übereinstimmung zeigte, mußte auf die Identität der letzteren mit *Äthylthiocyanid* geschlossen werden.

Rhodan reagiert also mit Zinkäthyl nach der Gleichung:



III. Rhodan und aromatische Amine.

In der Hoffnung, zu einem dem Jodstickstoff analogen *Rhodanstickstoff* zu gelangen, untersuchte ich das Verhalten des Rhodans gegenüber *Ammoniak*. Der Versuch wurde so ausgeführt, daß trocknes Ammoniak durch eine ätherische Rhodanlösung geleitet wurde. Schon die ersten Gasblasen erzeugten in der Rhodanlösung eine intensive rotbraune Färbung, bald aber fing eine dickflüssige, rotbraune Substanz an, sich aus der Lösung abzuscheiden; sie verwandelte sich jedoch rasch in einen orangefarbigem, amorphen festen Körper. Aus diesem eine wohlcharakterisierte Verbindung zu gewinnen, erschien mir aussichtslos, weshalb auf eine weitere Verfolgung des Versuches verzichtet wurde.

Ähnlich wie gegen Ammoniak verhält sich das freie Rhodan gegen *aliphatische Amine*, z. B. *Äthylamin*.

Ein ganz anderes Ergebnis lieferten indessen die Versuche mit *aromatischen Aminen*.

Die Anregung zu diesen verdanke ich Hrn. Prof. O. Widman, auf dessen Anraten ich die Einwirkung des Rhodans auf Anilin untersuchte. Der unerwartet gute Erfolg dieses Versuches bewog mich, die Unter-

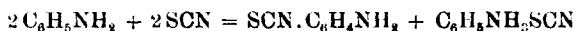
suchung auch auf *biaromatische* und *triaromatische* Amine auszudehnen.

Anilin.

Darstellung des Rhodananilins.

Der Zweck der nachstehend dargelegten Untersuchung war, zu ermitteln, ob Rhodan ebenso wie das Jod ein Wasserstoffatom im Benzolkern des Anilins zu substituieren vermöchte. 15 g reines Anilin wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst, und zu dieser Lösung tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, gegeben.

Die Anilinmenge war etwas kleiner als nach der Gleichung:



berechnet. Jeder Tropfen der Rhodanlösung erzeugte anfänglich in der Anilinlösung eine weiße Trübung, die aber beim Umschütteln verschwand. Nach und nach blieb jedoch die Trübung bestehen, und bei weiterem Zusatz der Rhodanlösung fiel ein schweres rötlich gefärbtes Öl aus. Nach beendeter Mischung der Lösungen hatten mehrere Kubikzentimeter des Öls sich am Boden des Gefäßes angesammelt. Die Reaktion verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Das ölige Produkt wurde im Scheidetrichter von seiner Mutterlauge getrennt und alsdann zur Beseitigung aufgelösten Äthers einige Zeit im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Nach Verlauf etwa einer Stunde war es in eine schwach rötliche Krystallmasse verwandelt, deren Gewicht etwa 7 g betrug. Diese Substanz erwies sich als in Wasser zum Teil, in Alkohol vollständig löslich, die wäßrige sowie die alkoholische Lösung zeigten die Reaktionen des Rhodanions. Aus der wäßrigen wurde durch Natronlauge *Anilin* in gelben Öltröpfchen abgeschieden. Daraus konnte gefolgert werden, daß die Substanz aus *Anilinrhodanid* bestand.

Die schwach gelbe ätherische Lösung, in der freies Rhodan nicht nachzuweisen war, wurde mit Wasser mehrmals gewaschen bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidreaktion.

Es gingen dabei erhebliche Mengen von Rhodanid ins Wasser über. Die Lösung wurde dann über Chlorcalcium entwässert und der Äther im Wasserbade vertrieben. Der flüssige Rückstand erstarrte beim Stehen im Vakuum nach einigen Stunden zu nadelförmigen, schwach gelben Krystallen von widerlichem Geruch. Ausbeute 7 g.

Der Körper war in Alkohol sehr leicht, in Wasser hingegen schwer löslich. Aus der heiß gesättigten wäßrigen Lösung schossen beim Abkühlen kleine, rein weiße, völlig geruchlose Nadeln an, die, an der Luft getrocknet, bei $57-57,5^{\circ}$ schmolzen

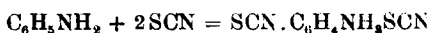
0,1987 g	gaben (nach Carius)	0,3034 BaSO ₄ .
0,1686 g	„	27,3 cem Stickgas bei 17° und 734 mm Druck.
0,2199 g	„	0,4495 CO ₂ und 0,0783 H ₂ O.
	Ber. für SCN.C ₆ H ₄ NH ₂	Gef.
S	21,34	20,97
N	18,66	18,41
C	55,93	55,75
H	4,02	3,98

Den Analysen nach besteht also *der Körper vom Schmelzp. 57—57,5° aus Rhodananilin*, das sich somit nach der Gleichung S. 271 gebildet hatte.

Werden bei der Herstellung des Rhodananilins auf 1 Mol Anilin 2 statt 1 Mol Rhodan, (SCN), verwendet, so gestaltet sich der Verlauf der Reaktion etwas anders. Ausfällung von öliger Substanz findet zwar auch anfänglich statt, allein das Öl verwandelt sich bald in einen rötlichweißen, krystallinischen Körper, der bei weiterem Zugeben der Anilinlösung ausschließlich abgeschieden wird. Wenn dieser Körper mit Soda behandelt wird, entsteht nicht *Anilin*, sondern *Rhodananilin*, während in der wäßrigen Lösung Rhodannatrium auftritt.

Die ausgeschiedene Substanz besteht also in diesem

Fälle aus dem *Hydrorhodanid* des *Rhodananilins*, so daß die Einwirkung von 2 Mol SCN auf 1 Mol Anilin augenscheinlich nach der Gleichung:



verläuft.

Über die Struktur des Rhodananilins.

Für die Ermittlung der Struktur des Rhodananilins boten sich verschiedene Wege. Da es vor allen Dingen darauf ankam, zu entscheiden, ob eine Rhodan- oder eine Isorhodanverbindung vorlag, war es das nächstliegende, die Substanz der Oxydation oder der Reduktion zu unterwerfen. Falls das Rhodananilin ein normales Rhodanradikal enthielt, mußte es bei der *Reduktion* ein *Aminothiophenol* nebst *Cyanwasserstoff* liefern, andernfalls ein *Phenylendiamin* nebst *Trithiomethylen*.

8 g aus Wasser krystallisiertes Rhodananilin wurden in einem ziemlich großen Überschusse von verdünnter Salzsäure suspendiert, wobei keine völlige Auflösung erfolgte. Zinkstaub wurde dann allmählich unter regem Umschütteln in die Flüssigkeit eingetragen, das Rhodananilin löste sich allmählich auf, und es machte sich ein intensiver Geruch nach Cyanwasserstoff bemerkbar. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung, deren Geruch sehr unangenehm thiophenolartig war, der Krystallisation überlassen. Beim Abkühlen schossen in reichlicher Menge farblose Krystallnadeln an; die Gesamtausbeute nach dem Einengen der Mutterlauge betrug etwa 9 g.

Die so gewonnene Substanz war in Wasser ziemlich schwer löslich; nach Ansäuern mit Chlorwasserstoff trat jedoch glatte Auflösung ein. Die wäßrige Lösung enthielt Zinkchlorid und lieferte mit Bleiessig einen eigelben amorphen Niederschlag. Da die meisten aromatischen Mercaptane mit Bleisalzen gelbe bis rote Niederschläge geben, die Phenylendiamine hingegen nicht, wurde der Befund so gedeutet, daß in der krystallinischen Substanz

das Chlorzinkdoppelsalz eines *Mercaptoanilinhydrochlorids* vorhanden war.

Von den drei isomeren *Mercaptoanilinen* oder *Amidothiophenolen* sind bisher die *Ortho-* und die *Paraverbindung* bekannt. Es sind dies niedrig schmelzende Körper, die deshalb schwer durch Krystallisation rein zu erhalten sind. Ich suchte daher die Isolierung des Mercaptans aus dem Chlorzinkdoppelsalze zu umgehen und richtete dafür den Versuch auf die direkte Gewinnung des entsprechenden *Disulfids*.

Nach einer von Hinsberg¹⁾ angegebenen Vorschrift unterwarf ich das Chlorzinkdoppelsalz in alkalischer Lösung der Oxydation durch den Luftsauerstoff. Nach Verlauf mehrerer Wochen waren 5,5 g einer gelblich weißen Krystallmasse ausgeschieden worden. Die Substanz wurde mehrmals aus wäßrigem Alkohol krystallisiert, wodurch sie zuletzt in Gestalt geruchloser hellgelber Nadeln erhalten wurde, die bei 74—76° schmolzen.

0,2141 g	gaben	0,4020 BaSO ₄ .	
0,1484 g	„	14,1 ccm Stickgas bei 13° und 762 mm Druck.	
0,1125 g	„	0,2391 CO ₂ und 0,0524 H ₂ O.	
		Ber. für (NH ₂ C ₆ H ₄ S) ₂	Gef.
S		25,72	25,82
N		11,29	11,37
C		58,01	57,96
H		4,87	5,21

Von den bisher bekannten Amidophenyldisulfiden schmilzt die *Paraverbindung* nach Schmidt²⁾ bei 78—79°, nach Hinsberg³⁾ bei 76—77°, die *Orthoverbindung* hingegen bei 93°. Da das Vorliegen der Metaverbindung als ausgeschlossen anzusehen war, konnte also die Substanz als *Paraamidophenyldisulfid* angesprochen werden.

Für das ursprüngliche Rhodananilin folgt daraus die Konstitution eines *Parathiocyananilins*, in dem der Schwefel mit dem Benzolkern verbunden ist.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2429 (1906).

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **11**, 1168 (1878).

³⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1133 (1905).

Aus dem Rhodananilin muß sich über die Diazoverbindung eine Fülle von Derivaten des *Rhodanbenzols* darstellen lassen, vgl. dazu w. u.

Dimethylanilin.

Darstellung des Rhodandimethylanilins.

Eine absolut ätherische Lösung von Dimethylanilin wurde tropfenweise in die ätherische Rhodanlösung eingetragen; es wurden dabei gleich viele Moleküle Rhodan und Anilin in Reaktion gebracht. Anfänglich entstand kein Niederschlag, als aber etwa die Hälfte der Anilinlösung zu der Rhodanlösung gegeben war, trat Ausfällung einer gelbweißen Substanz ein. Nach beendeter Reaktion und kurzem Stehenlassen der Mischung wurde die schwach gelbe Lösung abfiltriert, der abgeschiedene Körper mit Ather gewaschen und getrocknet. Die qualitative Untersuchung ergab, daß er in der Hauptmenge aus *Dimethylanilinrhodanid* bestand, überdies aber einen gelben amorphen Körper enthielt.

Die Ätherlösung lieferte beim Einengen im Vakuum als Rückstand einen fast farblosen, krystallisierten Körper, der nach Dimethylanilin roch. Er wurde aus Alkohol, worin er mäßig löslich war, umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation war die Substanz ganz farb- und geruchlos und schmolz bei 73—74°.

0,5319 g gaben 0,6858 BaSO₄.

0,1238 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.

0,1534 g „ 0,3409 CO₂ und 0,0829 H₂O.

	Ber. für (CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ SCN	Gef.
S	17,98	17,70
N	15,71	16,09
C	60,61	60,61
H	5,65	6,04

Die Substanz war somit als Rhodandimethylanilin charakterisiert.

Die Ermittlung der Struktur des Rhodandimethylanilins geschah in ähnlicher Weise wie die des Rhodananilins.

Das Chlorzinkdoppelsalz des *Mercaptanhydrochlorids* wurde jedoch in diesem Falle nicht in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert, sondern das Mercaptan zunächst als Bleisalz ausgefällt, dieses in Alkohol durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch die dabei erhaltene alkoholische Mercaptanlösung so lange Luft geleitet, bis die Abscheidung von gelben Krystallen bemerkbar wurde. Bei freiwilliger Krystallisation der Lösung wurden unangenehm riechende, stark glänzende gelbe Nadeln erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol geruchlos wurden und dann bei 117—118° schmolzen. Der geringen Ausbeute wegen wurden nur Schwefel- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2305 g gaben 0,3462 BaSO₄.

0,1244 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

	Ber. für [(CH ₃) ₂ N.C ₆ H ₄ S] ₂	Gef.
S	21,09	20,67
N	9,21	9,42

Die gefundenen Werte liegen den für *Dithiodimethylanilin* berechneten ziemlich nahe, und da die Paraverbindung aus Alkohol in stark glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 118° krystallisiert, konnte auf die Identität meiner Verbindung mit dieser geschlossen werden. Das Rhodandimethylanilin liefert also bei der Reduktion und nachfolgenden Oxydation *p-Dithiodimethylanilin*, wodurch es als *p-Thiocyandimethylanilin* festgestellt ist.

Diphenylamin.

Eine aus 16 g Brom in 200 ccm absolutem Äther bereitete Rhodanlösung wurde allmählich mit 8,5 g Diphenylamin versetzt. Das Mengenverhältnis Amin zu Rhodan entsprach der Gleichung:



Das Amin löste sich glatt in der Rhodanlösung, die fast augenblicklich eine schwach gelbgrüne Farbe erhielt. Nach beendetem Mischen der Komponenten trat plötzliche Krystallisation einer hellgelben Substanz ein. Das Ge-

misch wurde kurze Zeit sich selbst überlassen, danach die Ätherlösung abfiltriert und die Krystallmasse mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 13 g, während sich nach obiger Gleichung etwa 14 g berechnen.

Der Körper war in Alkohol ohne Rückstand löslich; durch einmalige Krystallisation daraus wurden lichtgelbe Nadeln mit einem Stich ins Grünliche erhalten, die scharf bei 120° schmolzen.

0,4518 g gaben 0,7394 BaSO₄.

0,1571 g „ 19,7 cem Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.

0,1956 g „ 0,4271 CO₂ und 0,0618 H₂O.

	Ber. für (SCN.C ₆ H ₄) ₂ NH	Gef.
S	22,61	22,47
N	14,83	14,90
C	59,28	59,55
H	3,20	3,53

Die analytischen Daten stimmen auf ein *Dirhodan-diphenylamin*.

Die hellgelbe, ätherische Mutterlauge, in der freies Rhodan nicht nachzuweisen war, roch stark nach Rhodanwasserstoff, und beim Ausschütteln der Ätherlösung mit Wasser gingen erhebliche Mengen dieser Säure in die wäßrige Schicht über; die Einwirkung des freien Rhodans auf Diphenylamin verläuft also tatsächlich nach der obigen Gleichung.

Auf die Ermittlung der Konstitution des Dirhodan-diphenylamins habe ich vorläufig verzichtet, da die Schwefelverbindungen des Diphenylamins noch ungenügend untersucht sind. Es ist jedoch wohl möglich, daß die Struktur der Verbindung sich durch Synthese ermitteln läßt, und zwar nach der für die Darstellung biaromatischer Amine üblichen Methode: *Erhitzen des primären Amins mit seinem Hydrochlorid*.

Wird dieses Verfahren auf *p-Rhodananilin* angewandt, so sollte nach der Gleichung:

$$\text{SCN.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2 + \text{SCN.C}_6\text{H}_4.\text{NH}_2\text{Cl} = (\text{SCN.C}_6\text{H}_4)_2\text{NH} + \text{NH}_4\text{Cl}$$

p-Dirhodandiphenylamin entstehen.

Triphenylamin.

8 g Triphenylamin, nach dem Verfahren von Goldberg und Nimeravsky¹⁾ gewonnen, wurden mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung behandelt. Die Rhodanmenge entsprach der Gleichung:



Beim Mischen der Rhodanlösung mit dem Amin färbte sich jene sofort schwach gelbgrün, weitere Anzeichen einer eintretenden Reaktion waren nicht zu bemerken. Nach etwa 12stündigem Stehen war aus der anfänglich klaren Lösung eine geringe Quantität eines amorphen, gelben Körpers ausgefallen. Er wurde durch Filtrieren beseitigt, aber bei weiterem Stehen der Lösung während 24 Stunden setzte diese aufs neue gelbe Substanz ab.

Die noch rhodanhaltige Lösung wurde nun zur Beseitigung des freien Rhodans und etwaigen Rhodanwasserstoffs mit Sodalösung wiederholt gewaschen, alsdann mit Wasser gewaschen und endlich mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Äther wurde auf dem Wasserbade vertrieben; das zurückbleibende hellgelbe Öl erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblich weißen Krystallkuchen.

Die Substanz wurde zunächst aus Äthylalkohol und dann zur völligen Reinigung noch zweimal aus Methylalkohol krystallisiert, bildete dann stark glänzende und lichtbrechende Nadeln vom Schmelzpt. 115—116°.

0,2178 g	gaben	0,2844 BaSO ₄	
0,2825 g	„	28,5 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.	
0,1306 g	„	0,3186 CO ₂ und 0,0443 H ₂ O.	
	Ber. für	(SCN·C ₆ H ₄) ₂ N·C ₆ H ₅	Gef.
S		17,83	17,93
N		11,69	12,01
C		66,78	66,53
H		3,64	3,79

Die ermittelte Zusammensetzung entspricht einem *Dirhodantriphenylamin*, die Einwirkung des Rhodans auf Triphenylamin verläuft also nach der Gleichung:



¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2448 (1907).

Ich habe bisher keinen Versuch gemacht, die Struktur des Dirhodantriphenylamins aufzuklären. Der Strukturbeweis dürfte jedoch, vorausgesetzt, daß die Rhodangruppen der Verbindung eben wie im *Dirhodandiphenylamin* in dem Benzolkernen orientiert sind, durch Synthese aus Dirhodandiphenylamin und Jodbenzol nach der oben zitierten Methode von Goldberg geliefert werden können.

IV. Rhodan und Phenol.

Herstellung des Rhodanphenols.

Da die Hydroxylgruppe ebenso wie die Amidogruppe eine erhöhte Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns bewirkt, war zu vermuten, daß auch in Phenol die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Rhodan erfolgen würde.

In einer Rhodanlösung, aus 32 g Brom in 400 ccm Schwefelkohlenstoff gewonnen, wurden 18 g Phenol aufgelöst. Das Mengenverhältnis entsprach der Gleichung



Beim Auflösen des Phenols wurde kein besonderes Anzeichen einer einsetzenden Reaktion wahrgenommen, allein nach kurzer Zeit fing die Flüssigkeit an, sich zu trüben, wonach ziemlich rasch ein gelber Körper ausfiel. Da die Lösung noch beträchtliche Mengen freien Rhodans enthielt, wurde das Reaktionsgefäß in Schnee gekühlt, um dadurch die Zerstörung des freien Rhodans möglichst zu verzögern. In diesem Kältebade blieb das Gemisch einige Zeit unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dreier Tage war eine große Menge gelbbrauner Substanz ausgefallen; in der Lösung konnte jetzt freies Rhodan nicht nachgewiesen werden. Eigentümlicherweise war die Lösung auch frei von *Rhodanwasserstoff*. Die ausgeschiedene Substanz wurde von der Mutterlauge getrennt, ihr Gewicht betrug 30 g. Von der Schwefelkohlenstofflösung wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand mit Schnee gekühlt,

wobei etwa 1 g eines schwach nach Phenol riechenden Körpers in gelbgefärbten Nadeln auskristallisierte. Die 30 g gelbbrauner Substanz wurden nun mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahiert, wodurch insgesamt 10 g Substanz gewonnen wurden. In Alkohol, Benzol und anderen organischen Solvenzien war der neue Körper äußerst leichtlöslich; diese Mittel eigneten sich jedoch ebenso wenig wie Schwefelkohlenstoff zur Reinigung.

Aus *Wasser* hingegen erhält man den Körper rein in wohl ausgebildeten, völlig farb- und geruchlosen Tafeln von rhombischem Habitus, die, lufttrocken, bei 53—54° schmelzen.

0,1795 g gaben 0,2709 BaSO₄.

0,1921 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.

0,1865 g „ 0,3748 CO₂ und 0,0623 H₂O.

	Ber. für SCN.C ₆ H ₄ .OH	Gef.
S	21,19	20,71
N	9,26	9,42
C	55,56	54,81
H	3,33	3,73

Die ermittelten Werte für Kohlenstoff und Schwefel sind ein wenig zu niedrig, der Wasserstoffwert hingegen zu hoch, wahrscheinlich war die Substanz, obwohl vor dem Analysieren wochenlang im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, nicht ganz wasserfrei.

Durch Einwirkung von Rhodan auf Phenol wird also Rhodanphenol gebildet. Gleichzeitig muß Rhodanwasserstoff entstehen; da aber diese Säure in der Reaktionslösung nicht zu entdecken war, mußte sie in eine sekundäre Reaktion eingetreten sein, wobei sie vielleicht zur Bildung des unlöslichen, gelbbraunen Körpers mitgewirkt hatte.

Bei einer zweiten Synthese des Rhodanphenols, wobei als Lösungsmittel Benzol benutzt wurde, konnten in der Tat nach dem Verschwinden des freien Rhodans kleine Mengen von Rhodanwasserstoff nachgewiesen werden.

Über die Struktur des Rhodanphenols.

Die Ermittlung der Konstitution des Rhodanphenols geschah ähnlich wie beim Rhodananilin durch Reduktion

in der Wärme mit Zink und Salzsäure. Aus der sich ergebenden, unangenehm riechenden Lösung wurde kein Zinkdoppelsalz abgeschieden, was ja auch nicht zu erwarten war. Da das Rhodanphenol höchstwahrscheinlich die *Paraverbindung* darstellte, sollte die Lösung nach der Reduktion das *p-Oxythiophenol* $\text{HS.C}_6\text{H}_4.\text{OH}$ enthalten.

Es ist dies eine bei $29\text{--}30^\circ$ schmelzende krystallisierte Verbindung, die selbst von sehr gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, in das entsprechende Disulfid übergeführt wird. Da letzteres eine gut krystallisierende Substanz von relativ hohem Schmelzp. 150 bis 151° ist¹⁾, versuchte ich, das bei der Reduktion des Rhodanphenols mutmaßlich entstandene Mercaptan in sein Disulfid umzuwandeln. Die Lösung wurde deswegen mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, wobei ein dicker, schmutzig weißer Niederschlag sofort entstand, der beim Umrühren zu großen Klumpen zusammenbackte. Aus heißem Wasser krystallisierte er in kleinen weißen Nadeln, die zwischen 143° und 146° schmolzen. Durch Auflösen der Krystalle in Natronlauge und Wiederausfällen mit Kohlensäure gelang es, den Schmelzpunkt auf $146\text{--}148^\circ$ zu erhöhen.

0,1269 g gaben 0,2358 BaSO_4 .

0,2181 g „ 0,4576 CO_2 und 0,0851 H_2O .

	Ber. für $(\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{S})_2$	Gef.
S	25,63	25,45
C	57,53	57,22
H	4,02	4,36

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines *Oxyphenyldisulfids*, der Schmelzpunkt weicht aber um etwa 5° von demjenigen der *Paraverbindung* ab. Es war deshalb nicht sicher auf die Identität der beiden Körper zu schließen.

Indessen ist es mir gelungen, das *Pararhodananilin* in ein Phenol überzuführen, das mit dem Rhodanphenol

¹⁾ Leuckart, Journ. prakt. Chem. [2] **41**, 196 (1890).

identisch ist; dadurch ist dies als *Pararhodanphenol* endgültig festgestellt.

Überführung des Rhodananilins in Rhodanphenol.

7,5 g Rhodananilin wurden in ziemlich starker Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Kaltwerden krystallisierte das in Wasser schwer lösliche *Rhodananilinsulfat* in farblosen Krystallen aus. Dieses wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die gelb gefärbte Diazoniumlösung wurde etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt: dabei wurde ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, das beim Abkühlen der Lösung nach beendeter Reaktion krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus heißem Wasser krystallisiert und dabei farblose Tafeln von rhombischem Umriß, die bei 53—54° schmolzen, erhalten. Das oben beschriebene *Rhodanphenol* wie auch eine Mischprobe schmolzen bei derselben Temperatur.

Da das Rhodananilin als *p-Thiocyananilin* erkannt ist, muß also das Rhodanphenol, welches aus diesem hervorgegangen ist, als *p-Thiocyanphenol* angesprochen werden.

Schlußbemerkungen zu Kap. II—IV.

Aus den jetzt beschriebenen Versuchen über das Verhalten des Rhodans zu Organometallen, aromatischen Aminien und Phenol geht hervor, daß, wenn das Rhodan mit einem Kohlenwasserstoffreste in Verbindung tritt, wahre *Thiocyanverbindungen* entstehen, indem das Schwefelatom sich mit Kohlenstoff direkt verbindet. Diese Thiocyanide müssen die primären Reaktionsprodukte darstellen, da Umlagerungen der mit ihnen isomeren Senföle in Thiocyanide niemals beobachtet worden sind. Die Schlußfolgerung erscheint daher berechtigt, daß wenn das freie Rhodan sich an einen Grundstoff oder eine Verbindung anlagert, der Schwefel mit dem addierten Atom in direkte Verbindung tritt. Die elektronegativen Affinitätswirkungen des freien Rhodans

müssen demnach zunächst vom Schwefelatom ausgehen, sind jedoch selbstverständlich vom Bau des ganzen Radikals bestimmt. Wenn nun das Rhodan sich mit einem Metall wie Quecksilber zu Metallrhodanid verbindet, muß demnach (der Schwefel in Verbindung mit dem Metall treten. Umlagerung des primären Additionsprodukts ist in diesem Falle zwar nicht a priori ausgeschlossen, allein daß sie tatsächlich nicht stattfindet, erhellt aus der Tatsache, daß aus demselben Rhodanid das freie Rhodan durch einfaches Verdrängen mit Halogenen zurückgewonnen werden kann.

V. Oxydationswirkungen des freien Rhodans.

Im vorstehenden sind mehrmals Reaktionen des freien Rhodans erörtert worden, bei denen dieses als ein ausgeprägt oxydierendes Agens erscheint. Zu derartigen Vorgängen müßte streng genommen auch die Salzbildung mit Metallen gezählt werden. darüber wurde jedoch schon früher ausführlich berichtet.

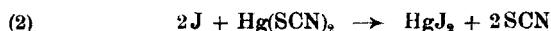
In diesem Abschnitte sollen daher drei weitere fundamentale Reaktionen des freien Rhodans näher beschrieben werden, nämlich die Reaktion mit *Jodiden*, mit *Rhodanüren* und mit *Wasser*.

I. Gleichgewichte zwischen Jod und Rhodan.

Wie schon früher (S. 223) hervorgehoben wurde, wird bei Behandeln von Jodiden in fester Form oder in Lösung mit Rhodanlösungen aus ersteren Jod freigemacht. Die erzeugte Jodmenge ist für einige Jodide, wie Jodkalium, Bleijodid und Jodcadmium höchst beträchtlich und scheint der Rhodanmenge etwa zu entsprechen, für zwei Jodide, und zwar für *Silber-* und *Quecksilberjodid*, ist sie hingegen erheblich geringer.

Da gerade aus den Rhodaniden des Silbers und des Quecksilbers das Rhodan durch Jod verdrängt wird, wobei jedoch, wie früher (S. 222 und 227) betont, der Aus-

tausch niemals vollständig ist, sprach dieser Umstand entschieden dafür, daß die Vorgänge:



umkehrbar sind. Es konnte dies auch durch die folgenden kleinen Versuche demonstriert werden.

Eine Lösung von 1 g Brom in 100 ccm Solvens wurde in zwei etwa gleich große Teile zerlegt. Der eine wurde mit etwa 4 g trockenem Bleijodid geschüttelt, der zweite mit der entsprechenden Quantität Bleirhodanid entfärbt. Die resultierenden gleichnormalen Jod- und Rhodanlösungen wurden filtriert, und die Jodlösung nun ihrerseits in zwei etwa gleich große Teile zerlegt. Der eine wurde mit 1 bis 2 g Silberrhodanid, der zweite mit ebenso viel Quecksilberrhodanid geschüttelt, bis die Färbungen der Lösungen konstant wurden. Das Gleichgewicht trat in allen Solvenzien erheblich rascher mit Quecksilber- als mit Silberrhodanid ein. Die Lösungen wurden nach dem Abtrennen von den Bodenkörpern in kleinen Kolben aufbewahrt. Die Bodenkörper, die Gemenge von Rhodanid und Jodid darstellten, wurden nun mit je einer Hälfte der Rhodanlösung digeriert, bis eine Veränderung der Farbe nicht mehr zu bemerken war. Dabei konnte wiederum beobachtet werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem größer für das Hg-Salz als für das Ag-Salz war. Die Lösungen wurden auf Kolben von gleicher Größe wie die vorigen gefüllt.

Der Vergleich der vier derart hergestellten Lösungen ergab:

1. daß die nach den Gleichungen (1) und (2) erhaltenen Lösungen dieselbe Farbstärke wie die nach den umgekehrten Vorgängen gewonnenen zeigten,

2. daß die „Quecksilberlösungen“ durchgängig etwas schwächer gefärbt waren als die entsprechenden „Silberlösungen“. Der Unterschied war jedoch in sämtlichen Solvenzien *sehr geringfügig*. Als Lösungsmittel wurden

Chloroform, *Tetrachlorkohlenstoff* und *absoluter Äther* verwendet.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte der umgekehrten Reaktionen (1) und (2) wurden anfänglich die reinen Jodide angewandt, allein es stellte sich dabei heraus, daß diese und namentlich das *Jodsilber*, außerordentlich träge mit dem Rhodan reagierten. Einen erheblich glatteren Verlauf zeigten hingegen die Reaktionen mit den *Gemengen von Jodid und Rhodanid*, die bei der Einwirkung von Jod auf die Rhodanide entstehen, und auch das Rhodanid-Jodidgemenge, welches bei Fällen einer Silbernitratlösung mit Rhodankalium-Jodkaliumgemisch erhalten wird, reagiert in ganz trockenem Zustande ziemlich glatt mit den Rhodanlösungen.

Es wurden ferner einige Versuche zur Ermittlung der *Gleichgewichtslage* der Reaktion von Jod mit Rhodansilber vorgenommen. Dabei wurde das Konzentrationsverhältnis Jod zu Rhodan beim Gleichgewicht bestimmt, jedoch nicht durch direkte Messungen, was auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, sondern die Größe wurde aus der *Gewichtsvermehrung*, welche eine gewogene Rhodansilberquantität bei der Einwirkung einer ebenfalls bekannten Jodmenge erfährt, berechnet. Diese Gewichtsvermehrung ist ja der Differenz der Gewichte des verbrauchten Jods und des gebildeten Rhodans gleich und also der verbrauchten Jodmenge proportional, weshalb aus derselben das bei Gleichgewicht in der Lösung vorhandene Jod sich berechnen läßt. Das Verfahren gestattet keine größere Genauigkeit, ist aber immerhin für eine erste Orientierung über die Gleichgewichtsverhältnisse verwendbar.

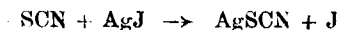
Es wurde nach diesem Verfahren für *Tetrachlorkohlenstoff* bei etwa 14° Werte des Quotienten $[J]:[SCN]$ erhalten, die zwischen 2,8 Proz. und 3,8 Proz. schwankten, wenn die Jodkonzentration 0,7—0,2 n war.

Die für *Äther* in demselben Konzentrationsintervall und bei etwa derselben Temperatur gefundenen Zahlen lagen zwischen 7 Proz. und 8,7 Proz.

Eine ungemein große Veränderlichkeit mit der Konzentration ergaben die Gleichgewichte in *Schwefelkohlenstoff*.

So wurde für eine 0,7 n-Jodlösung bei etwa 12° als Wert des fraglichen Quotienten 12,8 Proz., für zwei 0,5 normale 15,2 bzw. 15,4 Proz. und für eine 0,2 normale 23 Proz. erhalten.

Als die 0,7 n-Lösung nach eingetretenem Gleichgewicht auf das vierfache Volumen verdünnt wurde, konnte bei nachfolgendem Schütteln mit einer reaktiven Silberrhodanid-Jodidmischung keine nennenswerte Gewichtsveränderung des Bodenkörpers beobachtet werden, weshalb eine Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne



zu erheblicherem Betrage wider Erwarten nach dem Verdünnen tatsächlich nicht stattgefunden hatte.

II. Rhodan und Cadmiumjodid.

Es ist schon früher (S. 223) erwähnt worden, daß aus alkoholischen Jodcadmiumlösungen durch freies Rhodan erhebliche Jodquantitäten freigemacht werden. Um zu ermitteln, inwieweit diese Reaktion sich für quantitative Rhodanbestimmung verwerten ließ, wurden einige Versuche angestellt. Cadmiumjodid eignet sich hierzu wegen des Mangels an hygroskopischen Eigenschaften sowie seiner großen Löslichkeit in absolutem Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit organischen Solvenzien wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, so tritt weder Ausscheiden von Jodid ein, noch wird die Flüssigkeit in zwei Schichten zerlegt.

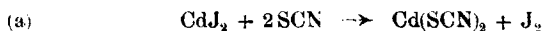
Von einer etwa $\frac{1}{10}$ n-Lösung von Brom im organischen Solvens (Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenbromid) wurden zwei etwa gleich große Volumina genau abgemessen. Eines wurde mit einer wäßrigen Jodkaliumlösung behandelt und das verdrängte Jod mit Thiosulfat titriert, das andere mit Bleirhodanid entfärbt. Die erhaltene Rhodanlösung wurde abgegossen

und der Bodenkörper durch Dekantieren mit dem Lösungsmittel erschöpfend ausgewaschen, wonach die vereinigten Flüssigkeiten mit einer konz. Lösung von Cadmiumjodid in absolutem Alkohol versetzt wurden. Die Flüssigkeit färbte sich sofort braunrot. Das freigemachte Jod wurde alsdann mit derselben Thiosulfatlösung wie das mittels Brom aus Jodkalium freigemachte Jod titriert.

Die nachstehende Tabelle gibt den Quotienten der von Rhodan und Brom ausgeschiedenen Jodquantitäten in Prozenten für gleiche Volumina an.

CS ₂	CCl ₄	C ₂ H ₄ Br ₂
99,80	98,71	99,79
99,39	99,60	99,28
99,41	99,92	99,05
98,84	98,74	
98,51	98,26	
99,54		
99,05		

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß die mittels Rhodan erzeugte Jodmenge immer geringer als die von Brom direkt freigemachte war. Der Unterschied beträgt in keinem Falle 2 Proz., ist jedoch hinreichend groß, um die Brauchbarkeit des Verfahrens für quantitative Rhodanbestimmung in Frage zu stellen. Bezüglich der Ursachen der Abweichungen, ist es mir zur Zeit nicht möglich, eine bestimmte Ansicht zu vertreten. Man könnte vielleicht geneigt sein, das Defizit an freiem Rhodan dem Umstand zuzuschreiben, daß die Reaktion



in der alkoholischen Flüssigkeit nicht *quantitativ* verlief, sondern zu einem *Gleichgewicht* führte, wodurch die Mischung von Rhodanlösung und Jodcadmium freies Rhodan enthalten müßte, welches durch die wäßrige Titrierflüssigkeit zum Teil zersetzt werden könnte. Allein

diese Erklärung kann nicht zutreffend sein, denn es mußten dann die Lösungen nach der Titration die Zersetzungsprodukte des Rhodans mit Wasser, also u. a. Schwefelsäure enthalten, was aber nicht der Fall ist.

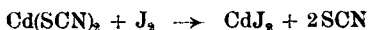
Dadurch wird allerdings nicht die Existenz des fraglichen Gleichgewichtes ausgeschlossen, denn es ließe sich wohl denken, daß beim Verdünnen mit der wäßrigen Titrierflüssigkeit das Gleichgewicht der Reaktion (a) sich rasch so weit im Sinne des Pfeiles verschöbe, daß das freie Rhodan praktisch vollständig aus der Lösung entfernt und somit der zersetzenden Wirkung des Wassers entzogen würde. Es würde aber dies bedeuten, daß in wäßrigen Lösungen *ein Gleichgewicht der Reaktion (a) nicht bestehe*, was wiederum zur Folge haben müßte, daß aus wäßrigen Cadmiumrhodanidlösungen kein Rhodan durch Jod verdrängt werden könnte.

Diese Folgerung steht nun in bestem Einklang mit der Erfahrung, denn weder aus Cadmiumrhodanid noch aus anderen in Wasser zu erheblicheren Beträgen ionisierten einfachen Metallrhodaniden werden durch Jod in Wasser nachweisbare Mengen von Schwefelsäure gebildet. *Dieselben Rhodanide werden indessen auch nicht in organischen Solvenzien, in denen sie schwerlöslich oder unlöslich sind*, wie in Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff, von Jod angegriffen, was sicher nachgewiesen werden kann, da der Schwerlöslichkeit des Rhodanids sowie des Jodids halber das Verschieben eines etwaigen Gleichgewichtes bei Ausschütteln mit Wasser nicht möglich ist.

Allein zwei Rhodanide, und zwar die *Silber-* und die *Quecksilberverbindung*, reagieren mit Jod in allen gewöhnlichen organischen Solvenzien, und *eben diese zwei werden auch in Wasser von Jod angegriffen*. So reagiert in Wasser suspendiertes, gepulvertes Jod ziemlich glatt mit Rhodansilber, wobei im Wasser die Zersetzungsprodukte des freien Rhodans auftreten.

Es wird daraus ersichtlich, daß dem Wasser keine

Sonderstellung als Lösungsmittel mit Bezug auf die Möglichkeit der Reaktion:



zukommt, und es dürfte nicht ganz leicht sein, einen triftigen Grund dafür zu erbringen, daß dies für den Alkohol oder damit gemischte Flüssigkeiten der Fall sein sollte.

Es dürfte deshalb nicht zu gewagt sein zu behaupten, daß in wäßrigen, alkoholischen und anderen Lösungen die Reaktion:



praktisch irreversibel ist.

III. Rhodan und Rhodanüre.

A. Quecksilberrhodanür.

Eine Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, aus 6 g Brom in 150 ccm Schwefelkohlenstoff dargestellt, wurde mit 9 g Quecksilberrhodanür geschüttelt. Die Rhodanquantität betrug etwa die doppelte der nach der Gleichung:



berechneten. Die gelblich weiße Farbe des Rhodanürs blieb während des Umschüttelns unverändert, das einzige Anzeichen einer Einwirkung des Rhodans war eine Vergrößerung des Volumens des festen Körpers. Nach etwa 7 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen, die Lösung vom Bodenkörper abgegossen, und letzterer zunächst durch Dekantieren, dann auf der Filterplatte mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Ausbeute etwa 10 g. Da das zu erwartende Reaktionsprodukt *Quecksilberrhodanid* sein sollte, versuchte ich, die Substanz aus heißem Wasser zu krystallisieren. In der Tat war beim Auskochen mit Wasser bis auf 0,5 g alles in Lösung zu bringen, bei Abkühlen der wäßrigen Lösung schied sich in kleinen glänzenden Schuppen ein rein weißer Körper aus. Dieser

wurde nach Absaugen der Mutterlauge zunächst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,5612 g gaben 0,4126 HgS.

0,4298 g „ 0,6259 BaSO₄.

	Ber. für Hg(SCN) ₂	Gef.
Hg	63,21	63,41
S	20,25	19,99

Die Substanz erwies sich somit als *Quecksilberrhodanid* Hg(SCN)₂, das durch *Oxydation des Rhodanürs mit dem freien Rhodan* entstanden war. Ein Versuch, die Oxydation in Tetrachlorkohlenstoff zu bewirken, lieferte dasselbe Resultat.

B. Zinnrhodanür.

1. Darstellung von Zinnrhodanür.

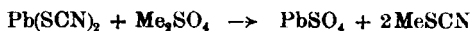
Eine Verbindung Sn(SCN)₂ ist von Clasen¹⁾ beschrieben worden, der dieselbe durch Eindampfen einer Lösung von Sn(OH)₂ in wäßrigem Rhodanwasserstoff in Gestalt zitronengelber Krystalle gewann. Während des Einengens der Lösung wurde daraus Zinnoxidul abgeschieden, was auf Zersetzung des Rhodanürs durch Hydrolyse hinvies. Die Krystallisation mußte demnach aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung stattgefunden haben, und da diese Lösung farblos war, hielt ich es für wahrscheinlich, daß die gelbe Farbe der Krystalle auf Beimischungen zurückging.

In der Hoffnung, zu ganz reinem, farblosem Zinnrhodanür zu gelangen machte ich einen Versuch, das Rhodanid bei Ausschluß von Rhodanwasserstoff zu synthetisieren.

Es wurde dafür ein Verfahren benutzt, das sich als brauchbar bewährt hat, wenn es gilt, Rhodanide von Metallen mit *wasserlöslichen Sulfaten* zu bereiten. Die wäßrige Lösung des Sulfats wird unter gelindem Erhitzen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge *Blei-*

¹⁾ Journ. prakt. Chem. 96, 349 (1865).

rhodanid geschüttelt, wobei eine glatte Umsetzung im Sinne:



sich vollzieht. Die Reaktion hat einen derart vollständigen Verlauf, daß nur äußerst kleine Mengen von Sulfationen nach eingetretenem Gleichgewicht in der Lösung aufzufinden sind. Da Bleirhodanid in Wasser verhältnismäßig schwerlöslich ist, und eine erhebliche Depression der Löslichkeit durch die Rhodanionen hervorgerufen wird, ist auch Bleiion beim Gleichgewicht kaum nachzuweisen. Zwecks Isolierung des gebildeten Rhodanids hat man nur nötig, die Lösung bis zur Krystallisation einzudampfen.

Dem entsprechend wurde *Stannosulfat*, SnSO_4 , mit Bleirhodanid in geringem Überschuß vermischt und dann unter regem Umschütteln mit Wasser erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Abkühlen in reichlicher Menge ein weißes Salz ab. Die Krystalle wurden zwischen Fließpapier gepreßt und dann an der Luft getrocknet.

Beim Analysieren wurde das Zinn einfach durch Glühen im Porzellantiegel bestimmt. Es entwichen dabei zunächst gasförmige Produkte, und der Körper verwandelte sich in schwarzes SnS . Bei stärkerem Glühen wurde dieses in SnO_2 übergeführt, das gewogen wurde.

0,2321 g	gaben	0,1485 SnO_2 .	
0,4811 g	„	0,9705 BaSO_4 .	
		Ber. für Sn(SCN)_2	Gef.
Sn		50,66	50,42
S		27,80	27,69

Das *Stannorhodanid* ist somit ein farbloser krystallisierter Körper. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem erheblich leichter löslich, ferner löslich in Alkohol und Salzsäure. An der Luft scheint es ganz beständig zu sein

2. Rhodan und Zinnrhodanür.

25 g fein pulverisiertes, völlig trocknes Zinnrhodanür, nach obigem Verfahren gewonnen, wurden mit einer Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, die aus 16 g Brom in 200 ccm Schwefelkohlenstoff bereitet und mit 40 ccm absolutem Äther versetzt worden war, behandelt. Nach etwa 12stündigem Schütteln enthielt die Lösung kein freies Rhodan mehr. Die Hauptmenge des Zinnrhodanürs war jetzt in Lösung gegangen, der Rückstand etwas gelblich gefärbt. In der Lösung ließ sich unschwer eine *Stannirhodanverbindung* nachweisen; beim Einengen derselben im Vakuum bei Zimmerwärme trat nach kurzer Zeit Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle (mehrere Gramm) waren ganz farblos. Die Konzentrierung der Lösung wurde so weit getrieben, bis die Farbe der Krystalle einen Stich ins Gelbliche aufwies.

Die Mutterlauge wurde nun rasch abgesogen und die Krystallmasse durch einen trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit. Sofort nach der Herstellung wurde eine kleine Quantität der Substanz in ein mit trockner Kohlensäure gefülltes Glasrohr eingeschmolzen und Substanz zur Analyse abgewogen.

0,8561 g gaben 0,2610 SnO₂.

0,4323 g „ 0,8171 BaSO₄.

Ber. für Sn(SCN)₄ · 2(C₂H₅)₂O

Gef.

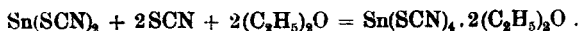
Sn 23,80

24,02

S 25,65

25,95

Das freie Rhodan reagiert also in Schwefelkohlenstoffätherlösung mit *Zinnrhodanür* nach der Gleichung:



Beim Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre bleibt das Zinnrhodanid mehrere Wochen hindurch unverändert, nach längerer Zeit tritt jedoch Gelbfärbung ein.

C. Kupferrhodanür.

Kupferrhodanür wurde durch Fällen einer mit Ferrosulfat versetzten Lösung von Kupfersulfat durch Rhodan-

kalium, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben während etwa zwei Wochen im Vakuum über Schwefelsäure gewonnen. Als 12 g des weißen Rhodanürs, mit einer Lösung von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, aus 8 g Brom in 150 ccm Solvens bereitet, übergossen wurden, färbte es sich sofort grünlich und nahm dann beim Umschütteln rasch eine *tief schwarze* Farbe an. Nach 20stündigem Schütteln war die Lösung noch stark rhodanhaltig, sie wurde vom Niederschlag abgesogen, dieser mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann sofort in einen Vakuumexsiccator gebracht, wo er bis zum Verschwinden des Geruches nach Tetrachlorkohlenstoff aufbewahrt wurde. Sein Gewicht betrug 13,6 g. Das schwarze Reaktionsprodukt konnte durch die S. 225 angeführten Reaktionen als *Cuprirhodanid*, $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, charakterisiert werden.

Falls die Oxydation des Rhodanürs eine vollständige gewesen wäre, müßte die Gewichtsvermehrung desselben 5,8 g betragen haben; die tatsächliche betrug 1,6 g, wonach etwa $\frac{1}{4}$ des Rhodanürs in Rhodanid verwandelt worden war.

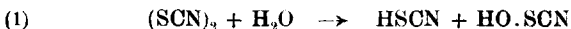
Die Oxydation des Kupferrhodanürs mit freiem Rhodan ist auch bei Gegenwart von *Wasser* durchzuführen. Wird nämlich eine Lösung von dem Rhodanür in einer konz. Wasserlösung von Rhodankalium mit einer Rhodanlösung durchgeschüttelt, färbt sie sich sofort intensiv schwarzbraun. Verwendet man für den Versuch eine sehr starke und mit Kupferrhodanür gesättigte Rhodankaliumlösung, und ist zudem die Rhodanlösung relativ konzentriert, so findet sogar Ausfällung von schwarzem *Kupferrhodanid* statt, woraus erhellt, daß die Oxydation in diesem Falle einen ansehnlichen Betrag erreicht.

IV. Rhodan und Wasser.

Wie schon die vorläufige Untersuchung des Rhodans ergab, sind die bei der Zersetzung des freien Rhodans mit Wasser entstehenden Produkte: *Rhodanwasserstoff*, *Schwefel-*

säure und Cyanwasserstoff. Besonders bemerkenswert ist das Auftreten von Schwefelsäure, da ja der Schwefel in den Rhodanverbindungen und demnach auch in dem freien Rhodan für bivalent anzusehen ist, und für die Überführung des zweiwertigen Schwefels in sechswertigen meistens kräftige Oxydationsmittel erforderlich sind.

Das freie Rhodan muß daher bei Gegenwart von Wasser als ein stark *oxydierendes* Agens wirken können; die Erklärung dafür liegt in der Tat sehr nahe, sie steckt schlechthin in der *Halogenatur* des freien Rhodans. Es muß nämlich für wahrscheinlich gehalten werden, daß Rhodan wie die echten Halogene eine Spaltung des Wassers im Sinne:



bewirken kann. Bei den Halogenen Brom und Jod führt dieser Vorgang sehr bald zu einem Gleichgewicht; die Mengen von Halogenwasserstoff, die tatsächlich gebildet werden, sind äußerst gering. Ein ähnliches Verhalten würde sicher auch bei der Einwirkung des Rhodans auf Wasser obwalten, wenn nicht in der Struktur des Rhodans die Voraussetzungen dafür gegeben wären, daß die Reaktion (1) *sekundäre* Vorgänge im Gefolge hat.

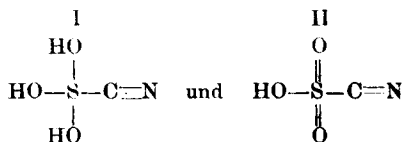
Die Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen organische Stoffe lehrten, daß Rhodan als ein *Thiocyan*, dessen elektronegative Affinitätswirkungen vom Schwefelatom ausgehen, aufgefaßt werden muß. In dem nach Gleichung (1) gebildeten *Rhodanhydroxyd*, HO.SCN, muß deshalb der Sauerstoff an den bivalenten Schwefel gebunden sein und der Verbindung demnach die Struktur:



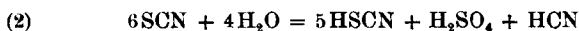
beigelegt werden. Allein die Verbindung zweiwertiger Schwefel-Sauerstoff ist eine recht fremdartige, die unmöglich stabil sein kann, sondern äußerst leicht weiter verwandelt werden muß.

Über die Art der Reaktionen, durch welche das *Hydroxylthiocyan* in *Schwefelsäure* und *Cyanwasserstoff* über-

geführt wird, ist a priori keine Entscheidung möglich, da aber dem Schwefel in der Verbindung $\text{HO}-\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ aller Wahrscheinlichkeit nach eine starke Neigung, in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen, zukommt, dürften die zunächst einsetzenden Vorgänge in Anlage- rung von Hydroxylen an das Schwefelatom bestehen, wodurch Verbindungen wie



sukzessiv entstehen. In den Verbindungen I und II, die den Charakter von *Säurecyaniden* haben, muß die Bindung zwischen Schwefel und Cyan locker sein und die Verbindungen leicht hydrolysiert werden können. Die Hydrolysenprodukte der Verbindung II sind Schwefelsäure und Cyanwasserstoff. Als Bruttoformel für die Zersetzung des freien Rhodans durch Wasser ergibt sich



Da ich noch nicht im Besitz einer zuverlässigen Methode bin, die Konzentration des freien Rhodans in Lösung zu ermitteln, ist die quantitative Prüfung obiger Gleichung noch nicht in Angriff genommen worden.

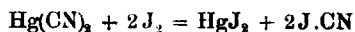
Für kleinere Rhodankonzentrationen ist jedoch ihre Gültigkeit neuerdings von Bjerrum und Kirschner¹⁾ dargelegt worden.

VI. Rhodan und Cyanide.

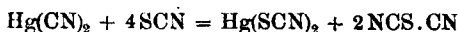
Im geschichtlichen Abschnitte sind drei Untersuchungen von Lassaigue, Linnemann und Schneider über eine Verbindung von der empirischen Formel $(\text{CN})_2\text{S}$ erörtert worden. Diese wurde von den drei Forschern als *Cyansulfid* formuliert, kann aber ebenso gut als *Rhodancyan* aufgefaßt werden und stellt so eine dem Jod-

¹⁾ Vgl. Fußnote S. 221.

cyan J.CN völlig analoge Verbindung dar. Da letzteres durch Wechselwirkung von Jod und Quecksilbercyanid nach der Gleichung:



entsteht, wurde versucht, das Cyansulfid aus Quecksilbercyanid und Rhodan nach der Gleichung



zu bereiten.

Eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 16 g Brom in 200 cem Äther dargestellt, wurde einige Stunden mit 25 g fein pulverisiertem, ganz trockenem Quecksilbercyanid geschüttelt. Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Menge entsprach etwa dem Doppelten der theoretischen. Das schwere Krystallpulver verwandelte sich während des Umschüttelns zum Teil in einen relativ leichten, rein weißen Niederschlag. Nach etwa 8 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen. Die ätherische Lösung, die kein freies Rhodan mehr enthielt, wurde vom Bodenkörper getrennt, letzterer mit Äther gewaschen und getrocknet. Der Überschuß an Quecksilbercyanid wurde mit Wasser entfernt und der Rückstand, der bei der Reaktion etwa gebildetes *Mercurirhodanid* enthalten mußte, mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen schieden sich einige Gramm rein weißer Krystalle von Quecksilberrhodanid ab.

0,4282 g gaben 0,6307 BaSO_4 .

0,3397 g „ 0,2481 HgS .

	Ber. für $\text{Hg}(\text{SCN})_2$	Gef.
Hg	63,21	62,93
S	20,25	20,22

Zwecks Isolierung des in der Ätherlösung enthaltenen Produkts wurde diese durch Aufblasen eines kräftigen trocknen Luftstromes eingeengt. Als von der Flüssigkeit nur wenige Kubikzentimeter übrig waren, krystallisierte eine rein weiße Substanz rasch aus. Nach dem Eintrocknen bot der Rückstand den Anblick eines rein weißen krystallisierten Körpers, der die Augen sehr stark angriff. Sein Geruch erinnerte an denjenigen des

Jodcyans. Die Ausbeute betrug etwa 7 g; die theoretische von Cyansulfid berechnet sich zu 8,4 g.

Der so gewonnene Körper zeigte völlige Übereinstimmung mit dem von Linnemann und Schneider ausführlich untersuchten Cyansulfid. Er erwies sich als ungemein *flüchtig*. Zwischen zwei Uhrgläsern trat schon bei schwacher Erhitzung eine prachtvolle Sublimation ein, wobei an dem oberen Glase große rhombische Blätter sich absetzten. Nach Linnemann sublimiert das Cyansulfid schon zwischen 20 und 30° in rhombischen Blättern. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zu 62° (nach Linnemann 60—61°) ermittelt, über denselben erhitzt, verwandelte sich die Schmelze in einen festen, gelben Körper, wie es auch Linnemann beobachtete. Der Geruch und die irritierende Wirkung auf die Augen stehen in Übereinstimmung mit den Angaben Linnemanns und Schneiders.

I. 0,2652 g gaben 0,7214 BaSO₄ (Carius).

II. 0,1964 g „ 0,5393 „

	Ber. für	Gef.	
	(CN) ₂ S	I	II
S	38,13	37,35	37,70

Analyse II wurde mit einem im Kohlensäurestrom bei 60° sublimierten Präparat ausgeführt.

Daß beide Analysen etwas zu niedrig ausfielen, erklärt sich daraus, daß die Substanzröhrchen beim Zerschmelzen der Bombenröhre offen waren, was in Anbetracht der großen Flüchtigkeit des Cyansulfids kaum zulässig war.

Nach Schneider¹⁾ erleidet selbst das sublimierte Cyansulfid bei längerem Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre Veränderung. Dasselbe Verhalten zeigte auch das von mir hergestellte Präparat; es blieb in einem Wägeglase im Exsiccator aufbewahrt, etwa eine Woche hindurch unverändert, fing aber dann an, sich gelb zu färben und verwandelte sich allmählich in

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 32, 198 (1885).

eine gelbbraune, völlig geruchlose und in organischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz.

Wie sich aus später ausgeführten Versuchen ergab, reagiert das Rhodan in ähnlicher Weise wie mit Quecksilbercyanid auch mit *Silber-* und *Zinkcyanid*. Neben Äther wurde als Lösungsmittel auch *Schwefelkohlenstoff* verwandt.

VII. Rhodan und Stickoxyd.

I. Der erste meiner Versuche zur Herstellung des freien Rhodans wurde im Jahre 1907 vorgenommen. Zu diesem wurde ich durch den Gedanken geleitet, daß die auffallend große Übereinstimmung der meisten anorganischen Rhodanide mit den entsprechenden Jodiden hinsichtlich Löslichkeit und Neigung zur Komplexbildung, sowie eine etwa gleich große Neigung zum Zerfall, die einige von ihnen, wie die Cupri- und Thallverbindungen zeigen, einer etwa gleich großen Elektroaffinität des Rhodans und Jods entsprechen mußte. Es erschien mir deshalb als wahrscheinlich, daß Rhodan und Jod durch etwa gleich starke Oxydationsmittel vom Ionenzustande in den elektrisch neutralen Zustand sich überführen lassen würden. Ein geeignetes Mittel glaubte ich in der *salpetrigen Säure* gefunden zu haben, die ja Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, ohne dieses in meßbarem Betrage zu verändern.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte, ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von Rhodankalium wurde mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Es trat sofort eine *blutrote Färbung* auf, die so intensiv war, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wurde. Zu gleicher Zeit begann eine äußerst lebhafte Entwicklung von *Stickoxyd*. Während der Gasentbindung nahm die Intensität der roten Färbung sehr rasch ab, und nach wenigen Minuten bot die Flüssigkeit nur einen schwach gelbbraunen Farbenton dar.

Um zu entscheiden, inwieweit diese Unbeständigkeit

der roten Substanz von einer Reaktion mit dem Wasser herrührte, wurde versucht, den farbigen Stoff mittels verschiedener organischer Solvenzien, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff u. a. der wäßrigen Lösung zu entziehen. Dabei konnte konstatiert werden, daß der rote Körper von den gesamten Flüssigkeiten in mehr oder weniger reichlicher Menge aufgenommen wurde. Die derart erhaltenen Lösungen, die ja, mit Ausnahme der ätherischen, keine nennenswerten Wassermengen enthielten, waren indessen ebenso wenig wie die wäßrigen stabil, sondern auch in diesen fand eine lebhaftere Entbindung von Stickoxyd statt, wobei die Farbenintensität schnell abnahm. In einigen Fällen wurde die Gasentwicklung so stark, daß die Flüssigkeit, wie in lebhaftem Kochen begriffen erschien.

Um die Stabilität der Lösungen zu erhöhen, wurde bei den nachfolgenden Synthesen des Körpers immer mit stark gekühlten Lösungen gearbeitet. Die Lösungen des Körpers in organischen Solvenzien wurden sofort nach dem Ausschütteln in Kältemischungen von Eis und Kochsalz getaucht, und in der Tat zeigten sie bei diesen Temperaturen eine entschieden erhöhte Beständigkeit. Die Entwicklung von Stickoxyd hörte fast vollständig auf, während halbstündiger Beobachtung der Farbe änderte sich deren Intensität kaum.

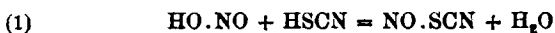
Aus dem Umstande, daß die rote Substanz in Lösung unter Stickoxydentwicklung zerfiel, wurde nun ersichtlich, daß sie mit dem gesuchten freien Rhodan nicht identisch sein konnte, sondern aus einer Stickoxydverbindung bestehen mußte.

Es wurde dies auch durch einen Versuch mit einer Lösung in Schwefelkohlenstoff bestätigt. Als nämlich diese mit einer starken Ferrosulfatlösung behandelt wurde, entfärbte sie sich rasch, während die letztere die schwarzbraune Farbe der Verbindungen von Stickoxyd mit Ferrosalzen sofort annahm. Ein Blindversuch ergab, daß die NO-Menge, die bei Ausschütteln einer angesäuerten

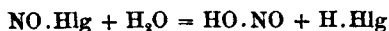
Nitritlösung mit Schwefelkohlenstoff von diesem aufgenommen wird, keineswegs eine Färbung der gleichen Intensität erregen kann. Bezüglich der zweiten Komponente der roten Verbindung lag es sehr nahe, diese für Rhodan zu halten. Ich hatte inzwischen die Gewinnung des freien Rhodans aufgefunden und u. a. seine oxydierenden Wirkungen auf Metalle und Kupferrhodanür beobachtet.

Wenn nun eine Verbindung von *Stickoxyd* und *Rhodan*, also ein dem Nitrosylchlorid analoges *Nitrosylrhodanid* vorlag, so mußte in Anbetracht der großen Leichtigkeit, womit Stickoxyd abgespalten wurde, die Rhodangruppe derselben imstande sein, chemische Wirkungen, denjenigen des freien Rhodans ähnlich, auszuüben. Dies war in der Tat der Fall. Als etwas trocknes Kupferrhodanür mit einer relativ starken Schwefelkohlenstofflösung der farbigen Substanz umgeschüttelt wurde, färbte sich das Rhodanür sofort *schwarz*, und zu gleicher Zeit wurde die anfänglich intensiv rote Lösung unter Gasentbindung fast *farblos*. Das schwarze Reaktionsprodukt lieferte die Reaktionen des *Cuprirhodanids*. Wurde dieselbe CS_2 -Lösung mit metallischem Quecksilber geschüttelt, trat ebenfalls schnelle Entfärbung ein, während etwas *Quecksilber-rhodanür* gebildet wurde.

Diese Versuche sprachen mithin dafür, *daß der rote Körper ein Nitrosylrhodanid* $NO \cdot SCN$ sei, das aus Rhodanwasserstoff und salpetriger Säure nach der Gleichung:



entstanden wäre. Bekanntlich werden die Nitrosylhalogenide durch Wasser nach der Gleichung:



hydrolysiert. Eine analoge Spaltung erleidet auch das Nitrosylrhodanid, das zwar von Wasser langsam zersetzt, aber von Alkalien unter sofortiger Entfärbung in Nitrit und Rhodanid zerlegt wird. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt die Färbung, wie zu erwarten, sofort wieder auf.

Wie sich beim Durchforschen der Literatur herausstellte, war meine Beobachtung der Färbung, die salpetrige Säure in Rhodanwasserstofflösungen erregt, keineswegs neu. Schon im Jahre 1852 wurde dieselbe von einem französischen Chemiker Besnou¹⁾ beobachtet und später, im Jahre 1865 auch von dem Engländer E. W. Davy.²⁾ Nach Besnou soll eine ähnliche rote Färbung auch entstehen, wenn Rhodanide mit Phosphorsäure, Wasserstoffperoxyd, Essigsäure u. a. behandelt werden, eine Angabe, die kaum der Widerlegung bedürftig ist. Von Davy wurde u. a. die Löslichkeit des roten Körpers in organischen Flüssigkeiten beobachtet und ferner die Unbeständigkeit dieser sowie der wäßrigen Lösungen konstatiert.

II. Um die Identität der roten Substanz definitiv sicherzustellen, wurde versucht, die Verbindung aus dem verhältnismäßig leicht zugänglichen *Nitrosylchlorid* zu gewinnen. Wenn letzteres, in einem indifferenten organischen Solvens wie Tetrachlorkohlenstoff gelöst, der Einwirkung eines Metallrhodanids wie AgSCN , ausgesetzt wurde, war ja eigentlich nur eine primäre Reaktion möglich, und zwar die durch folgende Gleichung sinnlichte:



Nitrosylchlorid wurde durch Destillation von *Nitrosylschwefelsäure* mit trockenem Kochsalz hergestellt. Das gasförmige Chlorid entwich schon bei Wasserbadhitze und wurde in reinem Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen. Die erhaltene Lösung enthielt etwa 2 Proz. NOCl . Es wurde nun zunächst eine Quantität der NOCl -Lösung bei Zimmertemperatur mit Rhodansilber in Überschuß behandelt.

Bei Umschütteln nahm die Flüssigkeit rasch eine dunkel *rotbraune* Farbe an, gleichzeitig setzte aber eine

¹⁾ J. 1852, 439.

²⁾ Phil. Mag. [4] XXX, 228.

sehr lebhaft Entbindung von *Stickoxyd* ein, wodurch die Intensität der Färbung schnell abnahm.

Eine zweite Quantität der NOCl-Lösung wurde erst in Kältemischung von Eis und Kochsalz bis auf -17° abgekühlt, wonach Rhodansilber im Überschuß nach und nach unter regem Umschütteln eingetragen wurde. Auch in diesem Falle färbte sich die Lösung intensiv rotbraun, und als die Reaktion zu Ende gebracht war, war die Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt. Allein die NO-Entwicklung blieb ganz aus, und bei nachherigem Aufbewahren der Lösung in einem Vakuumgefäß bei etwa -17° , war während mehrerer Stunden keine Schwächung der Farbe zu bemerken. Die frisch hergestellte Lösung wurde auf *Chlor* geprüft, in der Tat waren kleine Mengen davon nachzuweisen. Ferner wurden an der Lösung die Proben mit *Kupferrhodanür* und *Ferrosulfat* ausgeführt. Dabei waren *Schwärzung* des ersteren und intensive *Braunfärbung* des Ferrosulfats zu bemerken. Wurde endlich die Lösung mit Natronlauge behandelt, so trat Entfärbung unter Rhodanid und Nitritbildung ein.

Die Ergebnisse dieser drei Versuche sprechen also dafür, daß die aus *Rhodanwasserstoff* und *salpetriger Säure* einerseits, *Nitrosylchlorid* und *Rhodansilber* andererseits erhaltenen rotbraunen Verbindungen *identisch* und als *Nitrosylrhodanid* anzusprechen waren.

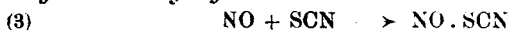
III. Sobald eine nähere Kenntnis des *freien Rhodans* gewonnen worden war, bot sich eine Möglichkeit, das Nitrosylrhodanid nach einer dritten Methode, durch *Addition von Stickoxyd zu dem Rhodan* zu erhalten.

Ich habe bisher nur einen vorläufigen diesbezüglichen Versuch angestellt. Trocknes, durch Eis und Kochsalz gekühltes *Stickoxyd* wurde in eine etwa 1-n, ebenfalls durch Kältemischung gekühlte Rhodan-Schwefelkohlenstofflösung in lebhaftem Strom eingeleitet. Die Lösung färbte sich dabei rasch braunrot, wurde bald undurchsichtig, wonach die Farbenstärke wieder rasch abnahm. Nach Verlauf weniger Minuten war die Lösung

hell rotbraun gefärbt; bei andauerndem Einleiten von Stickoxyd blieb die Intensität der Farbe fast konstant.

Die vom Stickoxyd in der Rhodanlösung erregte Färbung zeigte völlig dieselbe Nuance wie die nach den zwei vorigen Methoden hergestellten, rotbraunen Lösungen, und da ihre Beständigkeit offenbar ebenso gering war, konnte auf die Identität der drei farbigen Produkte geschlossen werden.

Wenn Stickoxyd bei niedriger Temperatur auf Rhodan in Lösung einwirkt, spielt sich also zu einem gewissen Betrage der Vorgang



ab.

Die Vorrichtung zum Abkühlen des Stickoxyds vor dem Eintreten in die Rhodanlösung war bei meinem Versuche nicht wirksam genug. Ich hege deshalb die Absicht, die Versuche unter Zuhilfenahme von kräftigeren Kältemischungen und komprimiertem Stickoxyd bei Gelegenheit weiter zu verfolgen.

Die Existenz einer leicht *dissoziierbaren*, stark *gefärbten* Verbindung von Rhodan und Stickoxyd erscheint mir als eine der interessantesten Äußerungen der *Halogenatur* des freien Rhodans.

Die Nitrosoverbindungen der echten Halogene sind bekanntlich tief gefärbte Verbindungen mit einer Neigung zu Dissoziation, die mit der Abschwächung des elektro-negativen Charakters des Halogens ansteigt.

So ist das *Nitrosylchlorid*¹⁾ bei Erhitzen bis auf 700° beständig, das *Nitrosylbromid* hingegen nur bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes — 2° stabil.²⁾ Was endlich das *Nitrosyljodid* betrifft, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal eines momentanen Daseins fähig, sondern zerfällt augenblicklich in Stickoxyd und Jod. Die Unterschiede der Nitrosylhalogenide hinsichtlich Stabilität sind also erheblich.

¹⁾ Sudborough u. Millar, Journ. chem. Soc. 59, 73 (1891).

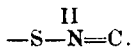
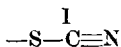
²⁾ Landolt, diese Annalen 116, 177 (1860).

Das *Nitrosylrhodanid* ist nun keineswegs bei -2° , welche Temperatur als obere Grenze des Existenzgebiets des Nitrosylbromids zu betrachten ist, beständig und muß demnach weniger stabil als dieses sein. es läßt sich somit ungezwungen seiner Stabilität nach zwischen Nitrosylbromid und Nitrosyljodid einreihen. Demzufolge sollte der elektronegative Charakter des freien Rhodans *schwächer* als derjenige des Broms, aber *stärker* als derjenige des Jods sein, was im besten Einklang mit dem verschiedenen Verhalten des Rhodans gegen Bromide und Jodide steht. Es wurde dieser Befund auch durch die Untersuchung von Bjerrum und Kirschner (vgl. S. 221) bestätigt, die das Normalpotential Rhodan/Rhodanion zu 0,769 Volt berechnen, während die entsprechenden Potentiale für Brom und Jod 1,09 bzw. 0,54 Volt sind.

VIII. Rhodan und Chlorwasserstoff.

I. Allgemeines.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, ergaben die Untersuchungen über das Verhalten des freien Rhodans gegen einige organische Körper, daß Rhodan als ein echtes *Thiocyan* zu formulieren ist. Es erhebt sich dann die Frage, ob diesem Thiocyan die Nitrilstruktur I oder die Isonitrilstruktur II beizulegen ist.



Der Entscheidung darüber stehen keine besonderen Schwierigkeiten entgegen, man muß nur bedenken, daß freies Rhodan durch einfaches Verdrängen aus Metallrhodaniden mittels Chlor oder Brom entsteht. Eine Verbindung von der Struktur II kann nun unmöglich bei Vorhandensein von freiem Chlor oder Brom existenzfähig sein, das Halogen würde sich sofort an den ungesättigten, zweiwertigen Kohlenstoff addieren. Es kann daher dem freien Rhodan nicht die Struktur II zukommen, *weshalb ihm entschieden die Nitrilstruktur I beizulegen ist.*

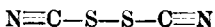
Das in Lösung existierende *reaktive* Rhodan hat mit

größter Wahrscheinlichkeit dieselbe Molekulargröße wie das Jod unter den gleichen Bedingungen, weil sonst, wie es mir scheint, die überaus großen Reaktionsanalogien der beiden Stoffe schwer zu erklären wären. Das Jod ist nun in allen untersuchten organischen Solvenzien von der Molekulargröße J_2 , weshalb das reaktive freie Rhodan demnach als *Dirhodan* $(SCN)_2$ in Lösung bestehen würde.

Der Entscheidung über die Molekulargröße des Rhodans durch kryoskopische oder ebullioskopische Messungen stehen zur Zeit gewisse Schwierigkeiten entgegen, da es noch nicht aufgeklärt ist, ob freies Rhodan bei der Einwirkung von Brom auf Rhodanide bei variabler Bromkonzentration zu ganz *quantitativem* Betrage sich bildet, und die Ermittlung der Konzentration einer Rhodanlösung demnach nicht mit der gewünschten Zuverlässigkeit ausgeführt werden kann. Allein ohne eine exakte Kenntnis der Rhodankonzentration und eine möglichst verfeinerte Meßmethodik sind keine sicheren Schlüsse über den Molekularzustand des Rhodans aus den Versuchsergebnissen möglich, weil für das Dirhodan $(SCN)_2$ nicht nur eine Assoziation zu höheren Molekulargattungen — eine solche wird durch die große Neigung des Rhodans zur Polymerisation in Lösung sehr wahrscheinlich — sondern auch Dissoziation möglich ist. Ich habe es deshalb für ziemlich nutzlos gehalten, auf dem jetzigen Stand der Untersuchung Molekulargewichtsbestimmungen mit den üblichen Hilfsmitteln auszuführen.

Indessen erscheint es mir als nicht ganz ausgeschlossen, daß durch eingehendere Studien der Gleichgewichte zwischen Rhodan und Jod Auskunft über den Molekularzustand des Rhodans zu gewinnen ist.

In dem in den Rhodanlösungen zweifellos existierenden Dirhodan müssen die *Schwefelatome* miteinander einfach verbunden sein, wodurch das Rhodan sich als ein *Cyandisulfid* von der Struktur



darstellt. Dieses enthält zwei normale Cyanradikale, und es ließ sich daher vermuten, daß freies Rhodan eben wie die organischen Cyanide, die *Nitrile*, mit verschiedenen anorganischen Agenzien additionelle Verbindungen liefern würde. Bei diesbezüglichen Versuchen konnten selbstverständlich nur solche Agenzien zur Verwendung gelangen, gegen welche das Rhodan nicht seine Halogeneigenschaften betätigen könnte. Ich habe von derartigen Reaktionen bisher lediglich die Einwirkung von *Chlorwasserstoff* auf das Rhodan etwas eingehender studiert, und es werden im folgenden die dabei gewonnenen Resultate mitgeteilt.

Die organischen Nitrile addieren leicht Chlorwasserstoff, dabei teils in *Imidchloride* $R.CCl=NH$, teils in *Amidchloride* $R.CCl_2.NH_2$ übergehend.

Die *Amidchloride* sind wenig beständig und deshalb nur unter bestimmten Bedingungen erhältlich. Das dem *Propionitril* entsprechende Amidchlorid entsteht z. B. nur bei Temperaturen unterhalb -10° .¹⁾ Auch die *Imidchloride* sind leicht zersetzlich und spalten ihren Chlorwasserstoff beim Erhitzen ab, wobei das Nitril zurückgebildet wird.

Bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen sind die Stabilitätsverhältnisse die entgegengesetzten, indem die *Amidbromide* und *-Jodide* ziemlich leicht zu erhalten sind, nicht aber die *Imidverbindungen*.

Ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, daß die Anlagerung von Chlorwasserstoff an das freie Rhodan, wenn eine solche überhaupt stattfände, zu einem den *Imidchloriden* entsprechenden Produkt von der empirischen Formel $(SCN)_2.2HCl$ führen würde.

II. Experimentelles.

A. Vorversuche.

Die ersten Versuche über das Verhalten des Rhodans zu Chlorwasserstoff wurden derart angestellt, daß trockner

¹ Schwarze, Journ. prakt. Chem. [2] 42, 7 (1890).

Chlorwasserstoff in ziemlich starke, etwa 1-n Rhodanlösungen, die mit Eiswasser gekühlt wurden, eingeleitet wurde. Als Lösungsmittel gelangten *Schwefelkohlenstoff*, *absoluter Äther* und *Tetrachlorkohlenstoff* zur Verwendung. In sämtlichen Lösungen wurden bei Einleiten von Chlorwasserstoff feinkrystallinische Substanzen ausgeschieden. Die Geschwindigkeit des Ausfällens war in Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich größer als in Äther, ebenso die Ausbeuten an Substanz. In ersteren wurden nämlich aus 5,8 g Rhodan etwa 5 g Substanz erhalten, während in Äther die Ausbeute aus 11,6 g nur 3 g betrug. Wie sich aus später angestellten Versuchen mit Rhodanlösungen in *Chloroform* und *Benzol* ergab, schließen sich diese den CS_2 - und CCl_4 -Lösungen in ihrem Verhalten gegenüber Chlorwasserstoff an.

Die ausgefällten krystallinischen Produkte waren mit gelben amorphen Körpern gemengt, das aus Äther abgeschiedene jedoch weniger als die übrigen, weshalb dieses der Analyse unterworfen wurde.

Die für Chlor, Schwefel und Stickstoff ermittelten Prozentzahlen stimmten leidlich mit den für die Verbindung $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$ berechneten überein.

Da die Additionsprodukte in allen Solvenzien, von denen sie nicht zersetzt wurden, sehr schwerlöslich waren, erschien es völlig aussichtslos, sie durch Krystallisation rein darstellen zu können, und es blieb mir deshalb nichts anderes übrig, als die Darstellungsweise abzuändern. Die bisher gebrauchte hatte den Nachteil, geraume Zeit, mehrere Stunden zu verlangen. Es ließ sich jedoch denken, daß, wenn in irgend einer Weise die Dauer der Reaktion abgekürzt werden konnte, die Bildung der Nebenprodukte wesentlich zurückgedrängt, vielleicht gänzlich verhindert werden könnte.

Ich führte daher in das Verfahren die Modifikation ein, daß das Solvens erst mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann diese Lösung mit der Rhodanlösung vermischt wurde.

Als Lösungsmittel wurde bei diesen Versuchen lediglich *absoluter Äther* verwendet, aus dem ja das reinste Produkt zu gewinnen war.

B. Darstellung der Verbindungen $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$
und $(\text{SCN})_2 \cdot \text{HCl}$.

Eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet, wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit einer 20 prozentigen absolut ätherischen Chlorwasserstofflösung gemischt.

Die Mischungsflüssigkeit färbte sich sofort gelb und fing fast augenblicklich an, sich zu trüben. Nach wenigen Augenblicken setzte die Ausscheidung einer rein weißen krystallinischen Substanz ein, und nach Verlauf einiger Minuten hatten sich einige Gramm derselben am Boden des Gefäßes angesammelt. Die Lösung blieb etwa eine Stunde bei Zimmerwärme stehen, wobei das Aussehen des Niederschlags keine Veränderung erlitt. Die Mutterlauge wurde dann abgegossen, der Bodenkörper zweimal durch Dekantieren mit ätherischem Chlorwasserstoff gewaschen, danach auf ein Saugfilter gebracht und nochmals mit ätherischem Chlorwasserstoff gewaschen. Der Äther und der Chlorwasserstoff wurden endlich durch einen trocknen Luftstrom vertrieben.

Die immer noch rein weiße Substanz wurde in ein größeres Wägegglas eingeschlossen und im Exsiccator aufbewahrt. Ausbeute etwa 2 g.

- I. 0,1773 g gaben 0,2634 AgCl und 0,4371 BaSO₄.
 0,1825 g „ 0,0875 CO₂ und 0,0227 H₂O.
 0,1668 g „ 21,7 ccm Stickgas bei 19° u. 765 mm Druck.

Ein zweites Präparat aus derselben Rhodanmenge, aber in 2n-Lösung bereitet, wobei die Ausbeute ebenfalls 2 g betrug, lieferte die folgenden Zahlen:

- II. 0,2182 g gaben 0,3242 AgCl und 0,5336 BaSO₄.
 0,1732 g „ 0,0820 CO₂ und 0,0208 H₂O.
 0,1447 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 20° u. 757 mm Druck.

	Ber. für (SCN) ₂ .2HCl	Gef.	
		I	II
Cl	37,45	36,73	36,74
S	33,87	33,85	33,58
C	12,69	13,07	12,91
H	1,06	1,39	1,34
N	14,80	15,31	15,16

In dem weißen krystallinischen Körper lag also eine Verbindung des Rhodans mit Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung (SCN)₂.2HCl vor. Beim Erhitzen im Kapillarrohr bleibt die Substanz bis über 100° unverändert, färbt sich bei gesteigerter Temperatur gelb und geht dann allmählich ohne zu schmelzen in ein braunes Produkt über. Wie schon bemerkt, ist die Verbindung in den gewöhnlichen organischen Solvenzien wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol u. a. sehr schwerlöslich; mit Wasser tritt Zersetzung ein, ein Vorgang, der später eingehender besprochen wird.

Vor Feuchtigkeit geschützt, ist die Verbindung, wie es scheint, unbegrenzt haltbar.

Die stark HCl-haltige, ätherische Mutterlauge der Verbindung (SCN)₂.2HCl, in der kein freies Rhodan nachzuweisen war, wurde im Vakuum bei Zimmerwärme bis zur völligen Trockenheit eingedampft; es blieben dann etwa 5 g einer übelriechenden, gelbgefärbten Krystallmasse übrig. Die Substanz wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert, woraus sie in Prismen oder Tafeln von rhombischem Habitus anschoß. Es wurden zuletzt hell blaßgelbe Krystalle erhalten, die völlig geruchlos waren und bei 69—70° schmolzen.

0,1677 g gaben 0,1566 AgCl und 0,5207 BaSO₄.
 0,1553 g „ 0,1460 „ „ 0,4822 „
 0,1902 g „ 0,1105 CO₂ und 0,0080 H₂O.
 0,1446 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 20° u. 769 mm Druck.

	Ber. für (SCN) ₂ .HCl	Gef.	
		I	II
Cl	23,22	23,09	23,24
S	42,00	42,63	42,63
C	15,72	15,84	—
H	0,66	0,47	—
N	18,35	18,10	—

Der Körper vom Schmelzpunkt $69-70^{\circ}$ stellte also ebenfalls eine Additionsverbindung von Rhodan und Chlorwasserstoff, aber von der Zusammensetzung $(\text{SCN})_2\text{HCl}$, dar.

Im Gegensatz zu dem Körper $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$ ist $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ in den verschiedensten organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Dem Wasser gegenüber verhält es sich ganz indifferent; bei kurzdauerndem Erhitzen damit schmilzt es, scheint aber keine weitere Veränderung zu erleiden.

Von erheblichem Interesse ist, daß in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Benzol keine nachweisbaren Mengen vom Körper $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ gebildet werden. Es scheint also, als ob die Anwesenheit von Äther für dessen Entstehen erforderlich sei.

Behandelt man die „Rhodanhydrochloride“ mit sehr stark sauren Jodidlösungen (Mischungen von gepulvertem Jodkalium und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter konz. Schwefelsäure), tritt sofort reichliche Abscheidung von freiem Jod ein. Gegen neutrale Jodidlösungen verhält sich $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ ganz indifferent, wenigstens bei Zimmerwärme, während $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$ eine gelbe bis braungelbe Färbung durch Jod hervorbringt.

Die Bildung von freiem Jod in den sauren Jodidlösungen erklärt sich somit als eine Reduktion der Rhodanhydrochloride durch Jodwasserstoff, wobei ja aus letzterem freies Jod entstehen muß.

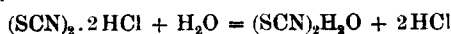
C. Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Wenn reines $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$ mit einer kleineren Menge Wasser behandelt wird, wandelt sich der rein weiße Körper in eine blaßgelbe, deutlich krystallinische Substanz um. In heißem Wasser ist diese leicht löslich und wird beim Abkühlen der gesättigten Lösung als hellgelbe Blätter oder flache Nadeln von rhombischem Habitus ausgeschieden. Die Krystalle wurden mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2078 g gaben kein AgCl und 0,7282 BaSO₄.
 0,1411 g „ 24,6 cem Stickgas bei 18,5° und 770 mm Druck.
 0,1590 g „ 0,1031 CO₂ und 0,0229 H₂O.

	Ber. für (SCN) ₂ H ₂ O	Gef.
S	47,80	48,12
C	17,88	17,68
H	1,50	1,61
N	20,86	20,68

Die Zusammensetzung der gelben krystallisierten Substanz entspricht also der Formel (SCN)₂H₂O, wodurch sie sich als ein Hydrat des freien Rhodans darstellt. Dieses ist somit aus dem Körper (SCN)₂.2HCl durch Hydrolyse nach der Gleichung:



gebildet worden.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr verhält sich die Verbindung (SCN)₂H₂O eben wie (SCN)₂.2HCl, sie wird ohne zu schmelzen zersetzt. In organischen Solvenzien ist sie eben wie diese unlöslich, in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, in heißem leicht löslich. Die wäßrigen Lösungen liefern mit Silber- und Merkurosalzen blaßgelb Niederschläge, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind.

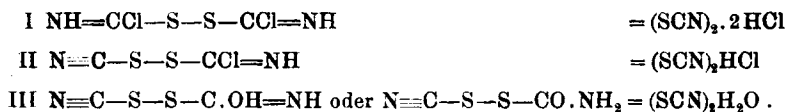
In sauren Jodidlösungen bewirkt das Rhodanhydrat im Gegensatz zu den Rhodanhydrochloriden keine momentane Jodabscheidung.

III. Über die Struktur der neuen Verbindungen.

Die Versuche über das Verhalten des freien Rhodans zum Chlorwasserstoff ergaben, daß in *absolutem Äther* Rhodan mit Chlorwasserstoff *zwei* additionelle Verbindungen gibt, während in den übrigen gebrauchten Solvenzien nur eine, und zwar die Verbindung (SCN)₂.2HCl, gebildet wird, ferner, daß *Rhodandihydrochlorid* durch hydrolytische Wirkung des Wassers in eine *wasserlösliche* Substanz (SCN)₂H₂O übergeführt wird.

Es wurde schon früher (S. 306) bemerkt, daß bei einer Addition von Chlorwasserstoff an das freie Rhodan der

zu erwartende Körper den Charakter eines *Imidchlorids* haben sollte, und es wurden daher die folgenden Strukturen zunächst in Betracht gezogen:



Es stellte sich aber sogleich heraus, daß die Formeln II und III unmöglich den fraglichen Verbindungen beigelegt werden konnten, da Körper von diesen Strukturen unbedingt mit Wasser *Rhodianwasserstoff* und wahrscheinlich auch freien *Schwefel* liefern mußten, die Verbindungen $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ und $(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}$ aber tatsächlich von Wasser nicht verändert werden. Allein die Formeln II und III stellen die einzigen einigermaßen plausiblen Strukturen mit *offenen* Atomketten dar, und ich wurde deshalb zu der Ansicht geführt, daß die fraglichen Körper *cyclische* Gebilde seien. Dasselbe sollte dann auch für das *Dihydrochlorid*, die Muttersubstanz des Rhodanhydrats gelten.

Eine Richtlinie beim Suchen nach geeigneten heterocyclischen Strukturen für die drei Verbindungen lieferten zwei Versuche mit dem Körper $(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{O}$.

Als ich zwecks Entscheidung darüber, ob der Verbindung Säurecharakter zukäme, sie mit Natronlauge behandelte, wurde sofort freier Schwefel abgeschieden. Beim Erwärmen mit der alkalischen Flüssigkeit löste sich der Schwefel wieder auf.

Bei Behandeln des Rhodanhydrats mit einer wäßrigen Cyankaliumlösung trat glatte Auflösung ein, nach Ansäuern waren in der Lösung erhebliche Quantitäten von *Rhodianwasserstoff* nachzuweisen.

Diese beiden Reaktionen, von denen besonders erstere mir als höchst bemerkenswert erschien, gibt noch eine heterocyclische Verbindung, die zu Rhodianwasserstoff in enger genetischer Beziehung steht, nämlich die sogenannte

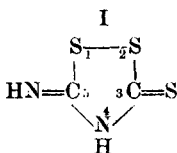
Persulfocyan Säure, auch *Xanthanwasserstoff* genannt, von der empirischen Formel $(\text{SCN})_2\text{H}_2\text{S}$.

Diese seit lange her bekannte Verbindung — sie wurde von Wöhler entdeckt — entsteht bei freiwilliger Zersetzung des Rhodanwasserstoffs in konz. wäßriger Lösung:

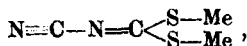


Xanthanwasserstoff krystallisiert in goldgelben Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Eisessig etwas leichter löslich.

Seine Struktur ist von Hantzsch und Wolvekamp¹⁾ völlig aufgeklärt worden, die Verbindung ist als *5-Imido-3-thiocarbonyl-4,5-dihydro-1,2,4-dithiazol* oder kürzer als *Thiocarbimidodithiazolidin* zu formulieren (Formel I). Wie



das Rhodanhydrat spaltet Xanthanwasserstoff bei Behandlung mit Natron- oder Kalilauge Schwefel ab. Dabei wird der heterocyclische Ring gesprengt, und ein Alkalisalz der sogenannten *Dithiocyan Säure* von der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_2\text{C}_2\text{N}_2$ gebildet. Die Dithiocyanate haben die Struktur



was sich aus ihrer Synthese aus *Cyanamid* und *Schwefelkohlenstoff* in alkalischer Lösung ergibt (Hantzsch a. a. O.).

Die alkalische Lösung von Dithiocyan Säure nimmt indessen den abgeschiedenen Schwefel allmählich wieder auf und liefert, einen neuen 5gliedrigen Ring schließend, das Alkalisalz einer mit Xanthanwasserstoff isomeren Säure.

Vergleicht man die empirischen Formeln des *Rhodanhydrats* und des *Xanthanwasserstoffs*, so wird ersichtlich,

¹⁾ Diese Annalen 331, 271 (1904).

daß diese analog sind; der Sauerstoff im ersteren ist im letzteren lediglich gegen Schwefel vertauscht.

Dieser Umstand im Verein mit den soeben besprochenen Reaktionsanalogien führte mich auf den Gedanken, daß beide Verbindungen vielleicht *von demselben strukturellen Bau seien*. Um für diese Ansicht eine experimentelle Grundlage zu schaffen, wurde die Einwirkung von Alkalien auf das Rhodanhydrat etwas genauer untersucht. Wie soeben erwähnt, werden bei der Zersetzung des *Xanthanwasserstoffs* durch Alkalien außer freiem Schwefel Alkalisalze der *Dithiocyansäure* gebildet. Ex analogia sollten dann aus dem *Rhodanhydrat* unter den gleichen Bedingungen Salze einer Säure $H_2OSC_2N_2$ entstehen. Die Isolierung des *Kaliumdithiocyanats* aus der durch Zersetzen des Xanthanwasserstoffs mit Kalilauge erhaltenen Lösung geschieht nach Hantzsch¹⁾ durch Fällen mit Alkohol, die Substanz wird dabei zunächst ölig abgeschieden, erstarrt aber beim Stehen oder nötigenfalls beim Digerieren mit Alkohol zu einer weißen Krystallmasse, die fast reines Kaliumdithiocyanat darstellt.

Das gleiche Verfahren wurde für die Isolierung des Salzes $K_2OSC_2N_2$ angewandt.

Herstellung der Verbindung $K_2OSC_2N_2$.

6 g Rhodanhydrat, aus rohem Rhodandihydrochlorid gewonnen, wurden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5,5 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser behandelt.

Ein gelblich weißer Niederschlag von Schwefel entstand sofort, er wurde von der alkalischen Flüssigkeit abfiltriert und zu dieser eine größere Quantität Alkohol gegossen. Dabei wurde eine schwere, fast farblose Flüssigkeit ausgeschieden, die nach zweimaligem Digerieren mit Alkohol zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde einige Zeit mit der alkoholischen Flüssigkeit digeriert, alsdann abfiltriert, mit Alkohol

¹⁾ Diese Annalen 331, 284 (1904).

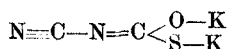
gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5,2 g. Bei der Analyse wurden lediglich Kalium- und Schwefelbestimmungen ausgeführt. Erstere geschah durch Überführung der Substanz in Kaliumsulfat nach vorhergehender Oxydation mit Salpetersäure, letztere nach Carius.

0,3265 g	gaben	0,4286	BaSO ₄ .	
0,3720 g	„	0,3544	K ₂ SO ₄ .	
			Ber. für K ₂ OSC ₂ N ₂	Gef.
S		17,97		18,02
K		43,90		42,78

Bei der Zersetzung des Rhodanhydrats mit Kalilauge wird also ein Kalisalz erhalten, dem eine dem Kaliumdithiocyanat analoge empirische Formel beigelegt werden muß. Daß beide Stoffe auch in struktureller Hinsicht analog sind, ergibt sich daraus, daß beide in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid dieselbe *schwarzbraune* rasch vorübergehende Färbung liefern.

Die wäßrige Lösung von Kaliumdithiocyanat löst erhebliche Mengen Schwefel. Dasselbe gilt auch von dem Körper K₂OSC₂N₂, und zwar ist dessen Lösungsvermögen erheblich größer bei Siedehitze als bei Zimmerwärme. Die heiß gesättigte Lösung ist *braungelb*; bei Abkühlen wird reichlich Schwefel ausgeschieden und zugleich die Farbe der Lösung stark abgeschwächt.

Wie schon erwähnt, ist das Kaliumdithiocyanat als *cyanamidodithiokohlensaures Kalium* erkannt worden. Die Verbindung K₂OSC₂N₂ muß demnach als *cyanamidothiohohlensaures Kalium* formuliert und ihr also die Struktur:

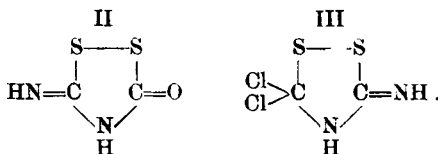


beigelegt werden.

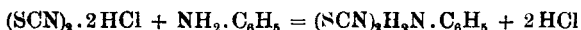
Daraus kann weiter gefolgert werden, daß Xanthanwasserstoff und das Rhodanhydrat gleichartig gebaut sind, und letzteres als *Carbimidodithioazolidin* formuliert werden muß (Formel II).

Da das Rhodanhydrat aus dem *Rhodandihydrochlorid* durch Hydrolyse entsteht, so könnte offenbar für das

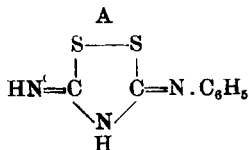
Hydrochlorid die Struktur III abgeleitet werden, nach welcher die Verbindung sich als *Dichlorimidodithioazolidin* darstellt.



Die leichte Beweglichkeit der Chloratome im Rhodandihydrochlorid, die sich u. a. in dessen Reaktion mit Wasser kundgibt, versprach, daß Derivate davon verhältnismäßig leicht zu erhalten seien. So ließ sich z. B. voraussehen, daß eine Reaktion des Dihydrochlorids mit *Anilin* im Sinne:



sich abspielen könnte. Eine Substanz von entsprechender empirischer Formel ist aber schon bekannt, es ist das sogenannte *Thiuret*, dessen Struktur durch die Arbeiten Fromms¹⁾ aufgeklärt worden ist. Seine Konstitution wird durch Formel A wiedergegeben, es ist demnach als *Phenyldimidodithioazolidin* aufzufassen.



Somit stellt das Thiuret gerade das bei der Einwirkung des Anilins auf die Verbindung III zu erwartende Produkt dar, und es bot sich dadurch eine Möglichkeit, die für das *Rhodandihydrochlorid* abgeleitete Formel III in einfacher Weise zu erhärten.

Da das einfache Thiuret nicht ganz leicht als wohldefinierte Verbindung zu erhalten ist, wurden die Versuche auf die Herstellung von dessen Halogensalzen eingerichtet, Verbindungen von scharfen Schmelz- oder

¹⁾ Diese Annalen 275, 20 (1893).

Zersetzungspunkten, die mit Wasser oder Alkohol krystallisieren.

Einwirkung von Anilin auf die Verbindung $(\text{SCN})_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Zu etwa 12 g rohem Rhodandihydrochlorid, in Benzol suspendiert, wurden 10 g Anilin gegossen und das Ganze kräftig umgeschüttelt. Anfänglich war keine Einwirkung des Anilins zu bemerken, nach kurzer Zeit setzte aber die Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein. Das Gemisch wurde nun rasch dickflüssig, weshalb mit Benzol verdünnt wurde. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde das schmutzig gelbweiße, feste Reaktionsprodukt von der Benzollösung getrennt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute etwa 19 g. Die Substanz wurde aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, woraus sie in kleinen glänzenden, blaßgelben Schuppen anschoß. Ausbeute etwa 13 g.

0,2124 g gaben 0,3350 BaSO_4 und 0,1048 AgCl .

Ber. für $(\text{SCN})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$	Gef.
S	21,40
Cl	11,83
	21,66
	12,20

Die ermittelten Prozentzahlen entsprechen einem *Thiuret-hydrochlorid mit 3 Molekülen Krystallwasser*. Das in anderer Weise gewonnene Thiurethydrochlorid krystallisiert tatsächlich mit 3 Wasser.

Es wurde nun ein Teil des Hydrochlorids aus Alkohol krystallisiert. Aus der heiß gesättigten Lösung schieden sich beim Abkühlen blaßgelbe Nadeln aus, die bei 214° unter Zersetzung schmolzen.

0,2104 g gaben 0,4015 BaSO_4 und 0,1208 AgCl .

Ber. für $(\text{SCN})_2\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$	Gef.
S	26,10
Cl	14,43
	26,20
	14,20

Nach Fromm¹⁾ soll das salzsaure Thiuret aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol krystallisieren und ebenfalls bei 214° schmelzen.

Das von mir erhaltene Salz war offenbar alkoholfrei,

¹⁾ Diese *Annalen* 275, 46 (1898).

was höchstwahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Krystallisation durch rasches Abkühlen der heiß gesättigten Lösung erfolgte.

Es wurde ferner ein Teil des aus Chlorwasserstoff krystallisierten Hydrochlorids in das *Hydrojodid* übergeführt.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorid mit verdünntem Ammoniak zerlegt und die freigemachte Base alsdann mit wäßrigem Jodwasserstoff digeriert. Das dabei erhaltene Salz wurde zunächst aus Wasser, dann aus Alkohol krystallisiert, aus letzterem Solvens wurde es in großen, hellgelben Prismen erhalten, die bei 104° unter Zersetzung schmolzen.

0,2654 g gaben 0,3276 BaSO₄ und 0,1630 AgJ.

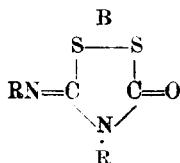
Ber. für (SCN) ₂ NH ₂ C ₆ H ₅ .HJ + C ₂ H ₅ OH		Gef.
S	16,73	16,95
J	33,13	33,20

Nach Fromm (a. a. O.) krystallisiert *Thiurethydrojodid* aus Alkohol mit 1 Mol. von dem Lösungsmittel, und diese Verbindung schmilzt bei 104°.

Es wird also bei der Einwirkung von Anilin in Benzollösung auf Rhodandihydrochlorid Thiuret oder vielmehr dessen Hydrochlorid gebildet, weshalb die für das *Rhodandihydrochlorid* abgeleitete Formel III als festgelegt angesehen werden muß, und der Körper sich als *Dichlorimidodithioazolidin* darstellt.

Dadurch ist auch ein neuer Beleg für die Struktur II des *Rhodanhydrats* erbracht.

Es möge kurz hervorgehoben werden, daß Derivate von der Verbindung II, also von dem Rhodanhydrat bekannt sind, nämlich die von Freund entdeckten *Senf-*



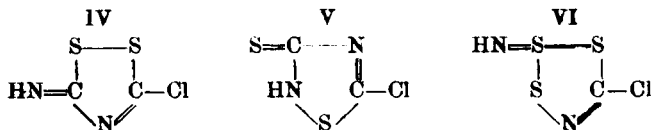
öloxyde. Diese haben nach Hantzsch¹⁾ die Struktur B. Da die Senföloxyde aus den *Senföchloriden*, Verbindungen, die durch Chloraddition an die Senföle erhältlich sind und die empirische Formel $(\text{RNCS})_2\text{Cl}_2$ haben, durch Hydrolyse entstehen, erscheint es wahrscheinlich, daß die *Senföchloride* von dem Körper III, also von dem *Rhodandihydrochlorid* abzuleiten sind.

Es erübrigt nun, die Struktur der Verbindung $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ etwas näher zu besprechen.

Es soll aber sogleich zugestanden werden, daß bisher keine experimentellen Tatsachen erbracht worden sind, die entschieden auf eine bestimmte Struktur des Körpers hinweisen.

Schon früher (S. 312) wurde betont, daß *Rhodanomonohydrochlorid* keine Verbindung mit *offener* Atomkette darstellen kann, sondern *cyclisch* gebaut sein muß.

In Anbetracht der großen Leichtigkeit, womit fünfgliedrige cyclische Verbindungen entstehen, erscheint es mir ferner als wahrscheinlich, daß die Verbindung einen fünfgliedrigen Ring enthält. Die möglichen Strukturformeln sind in diesem Falle, wenn von zwei mit Kohlenstoff—Kohlenstoff- bzw. Stickstoff—Stickstoffbindungen im Ringe, die nicht in Betracht zu ziehen sind, abgesehen wird, *drei*, und zwar die durch IV, V und VI veranschaulichten.

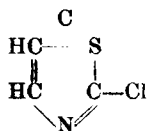


Verbindungen von dieser Struktur können in ihrem chemischen Charakter nicht sehr verschieden sein, namentlich muß das Chloratom in ihnen gleichartige Funktion haben.

Von bisher bekannten heterocyclischen Verbindungen schließt sich das μ -*Chlorthiazol*, seinem Bau nach, diesen

¹⁾ Diese Annalen 331, 279 (1904).

Verbindungen am nächsten an (Formel C). In diesem ist das Chlor, gerade wie in der Verbindung $(\text{SCN})_2\text{HCl}$, relativ fest gebunden; das Chlorthiazol wird beim Reinigen mit Wasserdampf destilliert.

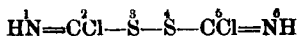


Von den Formeln IV, V und VI muß der ersten der Vorzug gegeben werden, und zwar weil diese eine Schwefel-Schwefel-Bindung enthält.

Eben wie das Dihydrochlorid, für welches die Existenz der Schwefel-Schwefel-Bindung bewiesen wurde, entsteht ja das Monohydrochlorid aus dem freien Rhodan durch Anlagerung von Chlorwasserstoff, und für das Rhodan ist die Disulfidformel zur Genüge erhärtet worden. Nach Formel IV (auch nach VI) würde also das Monohydrochlorid gerade wie das Dichlorid und das Rhodanhydrat ein *Dithioazol*derivat sein, und zwar *Chlorimidodithioazol*.

Wenn man der Verbindung $(\text{SCN})_2\text{HCl}$ die Struktur IV zuerkennt, läßt sich das Entstehen der beiden Rhodanhydrochloride aus dem freien Rhodan in sehr einfacher Weise interpretieren.

Es lagern sich zunächst 2 Mol. Chlorwasserstoff an das Dirhodan an, wodurch letzteres in ein *Diimidchlorid* von der Struktur:



übergeführt wird. Dieses Imidchlorid erleidet alsdann nach zweierlei Richtungen hin weitere Veränderungen.

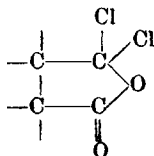
Die eine, die in *Äther*, nicht aber in Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. sich abspielt, vollzieht sich in der Weise, daß C-Atom 2 und N-Atom 6 unter Abspaltung eines Moleküls Chlorwasserstoff und Schließen eines 5gliedrigen Ringes miteinander verknüpft werden,

woraus die Verbindung $(\text{SCN})_2\text{HCl}$, Struktur IV, hervorgeht.

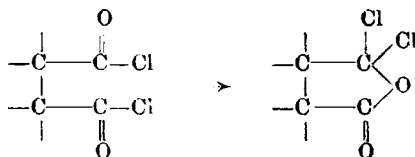
Bei dem zweiten Vorgang, der in *beliebigen* Solvenzien stattfindet, werden ebenfalls C^2 und N^6 unter Ringschluß verbunden, allein in diesem Falle bleibt die Chlorwasserstoffabspaltung aus, und Cl^2 wird lediglich zu C^5 verschoben.

Beispiele von Umlagerungen unter Ringschluß, die der letzteren ganz analog sind, bieten die Chloride derjenigen *zweibasischen Carbonsäuren*, die ihre Carbonylgruppen in der Stellung 1—4 haben, wie *Succinylchlorid* und *Phthalylchlorid*.

Diese reagieren in den meisten Fällen, als ob die Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden seien, weshalb man ihnen die Struktur:



beigelegt hat. Da diese Säurechloride aus den entsprechenden Säuren entstehen, also aus Verbindungen, die zweifellos offene Atomketten enthalten, so muß der Übergang von Säure in Chlorid von Ringschluß und Verschieben eines Chloratoms im Sinne:



begleitet sein. Da nun die Imidchloride sich als die den Säurechloriden entsprechenden Imidokörper darstellen — der Carbonylsauerstoff ist ja lediglich gegen die Imidogruppe vertauscht — so erscheint es recht plausibel, daß auch an denjenigen *Dimidchloriden*, deren

Carbimidogruppen, wie beim obenstehenden, aus dem freien Rhodan derivierenden Chlorid, durch 2 Glieder von einander getrennt sind, eine ähnliche Neigung zum Ringschluß zum Vorschein kommen wird. Von diesem Gesichtspunkte aus würde eine Untersuchung über das Verhalten der *Nitrile zweibasischer Carbonsäuren* gegen Chlorwasserstoff von erheblichem Interesse sein.

(Geschlossen den 22. Oktober 1919.)