

4° Le cyanure de lithium pur s'obtient par contre très facilement par action d'un mélange à 50% d'acide cyanhydrique et de benzène sur du lithium.

5° Le point de fusion de ce sel est de 160° C. et son poids spécifique après fusion à 18° a la valeur 1,0755 gr./cm³.

6° Par chauffage en présence de poudre de fer, ce cyanure se transforme graduellement en cyanamide. La transformation est totale à 500° en 15 heures en présence de 10% de fer.

7° Le cyanure de lithium est un composé métastable à la température ordinaire. L'influence de l'élément Li sur le groupement CN est identique à celle qu'exerce le calcium. Cette particularité est une manifestation de la parenté existant entre le premier élément alcalin et les alcalino-terreux.

8° L'obtention de cyanure vers 850° à partir du mélange de cyanamide de calcium, charbon et chlorure de lithium fait envisager un domaine d'existence de ce sel aux températures élevées.

Mulhouse, Ecole supérieure de chimie.

Über Pseudoatome

von Hans Erlenmeyer und Martin Leo

(18. VIII. 32.)

Der Begriff Pseudoatom ist in die chemische Literatur eingeführt worden für Fälle, wo eine besondere Gruppierung mehrerer Atome Eigenschaften zeigt, die in weitgehendstem Masse Vergleiche zulassen mit den Eigenschaften eines chemischen Elementes¹⁾. Am frühesten bekannt war eine solche Gruppierung zu einem Pseudoatom bei dem Radikal Ammonium, das in seinen Verbindungen durchaus den Charakter eines Pseudoalkalielementes besitzt.

Um dieses Verhalten zu verstehen, muss man berücksichtigen, dass die zu einem Atomverband zusammentretenden Atome nicht in dem Sinne in der neuen Verbindung erhalten bleiben, wie es in den klassischen Strukturformeln zum Ausdruck kommt. Für einfache polare Verbindungen hat sich dartun lassen, dass der Verbindungsvorgang mit einem Elektronenaustausch zwischen Anion und Kation verbunden ist. Für die nicht polaren Bindungen ist insbesondere von C. A. Knorr²⁾ eine Vorstellung gebraucht worden:

¹⁾ Über die geschichtliche Entwicklung siehe P. Walden, „Chemie der freien Radikale“, Kap. XI: „Allgemeine Analogie der freien Radikale mit den Elementen.“

²⁾ Z. anorg. Ch. 129, 113 (1923).

„Das Hauptcharakteristikum dieser Bindungsart, . . . besteht somit darin, dass die Bahnen der an der Bindung beteiligten Elektronen in naher Beziehung zu den Kernen beider verbundenen Atome stehen . . . Im Falle der idealen homöopolaren Bindung werden die Bahnen der gemeinsamen Elektronen dem zweiten Atomkern nicht nur mehr oder weniger nahe kommen, sondern sie werden diesen auch mit umschliessen.“

Bei der Bildung der Pseudoatome scheint jedoch der Bindungsprozess in viel stärkerem Masse den Aufbau des Atoms zu verändern, so dass, soweit es die Elektronenschalen der Atome betrifft, es nicht mehr möglich ist, von einer Erhaltung der Atome im Atomverband zu sprechen. Es scheint vielmehr, dass alle Elektronen der zusammengetretenen Atome nicht mehr unabhängig voneinander bleiben, sondern gruppenweise zu einer Ordnung kommen, auf welche Weise nach aussen Elektronenschalen der Molekel entstehen, an deren Aufbau Elektronen aller Atome beteiligt sind. *Fermi* skizziert ganz allgemein dieses Problem der statistischen Verteilung von Elektronen um mehrere Atomkerne unter dem Paragraphen „Mögliche Anwendung der statistischen Methode“¹⁾.

„Bisher haben wir die statistische Methode nur auf die Berechnung der Atome angewendet, es ist aber im Prinzip möglich, sie auch auf komplexe Systeme zu übertragen, nämlich auf die Molekeln und auf die festen Körper. Natürlich sind die mathematischen Schwierigkeiten für dieses Problem viel grösser, hauptsächlich, weil das System die sphärische Symmetrie verliert. Z. B. in dem Fall einer zweiatomigen Molekel hat man die Gleichung für den Fall zu lösen, dass das Potential zwei Quellpunkte in den beiden Kernen hat. Das Problem kann sehr viel durch die Bemerkung vereinfacht werden, dass man das Potential in der Nähe der beiden Kerne (wo es mit dem Potential eines einzigen Atoms übereinstimmt) und in grosser Entfernung von den Kernen (wo es mit dem Potential eines Atoms mit der Kernladung, die gleich der Summe der Ladungen der beiden Kerne ist, identisch wird) schon kennt.“

In den Pseudoatomen kennen wir nun Molekel bzw. Gruppierungen von Atomen, wo wir annehmen müssen, dass die statistische Verteilung der Elektronen so erfolgt, dass in der Nähe der Atomkerne die Ordnung durch das Potential der einzelnen Kerne bestimmt wird, dass aber in den äusseren Schichten die Anordnung der Elektronen erfolgt unter dem Einfluss eines Potentials, das aus der Summe der Ladungen der vorhandenen Atomkerne entsteht.

Wir wollen im folgenden eine Anwendung dieser Theorie auf die verschiedenen bekannten Pseudoatome geben und im experimentellen Teil einige Eigenschaften solcher Pseudoatome bzw. Molekel mit entsprechenden Gruppen vergleichen.

*H. G. Grimm*²⁾ hat in seinem Hydridverschiebungssatz eine allgemeine Regel für die Bildung von wasserstoffhaltigen Pseudoatomen gegeben:

¹⁾ „Quantentheorie und Chemie“, Leipziger Vorträge, 1928, § 8, S. 110.

²⁾ Z. El. Ch. 31, 474 (1925); Naturwissenschaften 17, 535, 557 (1929); Z. angew. Ch. 42, 367 (1929).

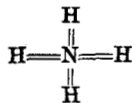
Tabelle I.

| H-Atome | Gruppe | | | | | |
|---------|--------|----|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| | IV | V | VI | VII | 0 | I |
| 0 | C | N | O | F | Ne | Na |
| 1 | | CH | NH | OH | FH | |
| 2 | | | CH ₂ | NH ₂ | OH ₂ | FH ₂ |
| 3 | | | | CH ₃ | NH ₃ | OH ₃ |
| 4 | | | | | CH ₄ | NH ₄ |

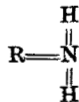
Über den Aufbau der durch den *Grimm'schen* Verschiebungssatz zusammengefassten Pseudoatome schreibt *Grimm*¹⁾: „Der Verschiebungssatz steht in gutem Einklang mit der schon früher von *C. A. Knorr* und anderen ausgesprochenen Vorstellung, dass man sich bei den Nichtmetallhydriden zu denken habe, dass die Kerne der gebundenen H-Atome in das Innere der Elektronenhülle einbezogen werden, und dass nach aussen im wesentlichen nur die letztere wirkt, dass also z. B. im NH₄⁺-Ion die vier H-Kerne keine andere Funktion ausüben, als die, die Kernladung des N um vier Einheiten zu erhöhen, während nach aussen nur eine Elektronenachterschale wirkt genau wie beim Na⁺- oder K⁺-Ion. Mit anderen Worten ist das (NH₄)⁺-Ion als eine Art Na⁺-Isotop aufzufassen, bei dem die Kernladung 11 nicht im Atomkern konzentriert ist, sondern in 7 + 4 Einheiten zerlegt ist, die sich in unbekannter Weise auf das Pseudoatom (Kern + Hülle) verteilen.“

Nicht alle durch den Verschiebungssatz definierten Pseudoatome werden durch die *Knorr'sche* Anschauung hinreichend gedeutet.

Auf das NH₄⁺ als Pseudonatrium angewandt, ergibt diese Anschauung in der *Knorr'schen* Schreibweise



eine aus 5 + 3 = 8 Elektronen bestehende äussere Schale, die nur aus Valenzelektronen zusammengesetzt ist, die am Aufbau der Verbindung beteiligt sind. Hingegen beim NH₂⁻ als Pseudohalogen werden insgesamt nur 6 Valenzelektronen



für die Herstellung der homöopolaren Bindung beansprucht, so dass für die Ausbildung der dem Fluor in



¹⁾ Naturw. loc. cit. S. 558.

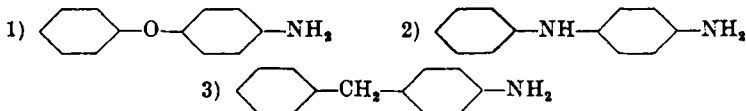
entsprechenden Achterschale noch zwei Elektronen, die nicht an einer Valenz beteiligt sind, hinzugezogen werden müssen. Die Schale dieser Pseudoatome setzt sich somit zusammen aus Elektronen, die durch eine Bindung beansprucht sind (B) und solchen, die frei (F) sind (Tab. II).

Tabelle II.

| C | N | B F | | O | B F | | F | B F | | Ne | B F | |
|---|----|-------|---|-----------------|-------|---|-----------------|-------|---|-----------------|-------|---|
| | | B | F | | B | F | | B | F | | B | F |
| | CH | 5 | 0 | NH | 4 | 2 | OH | 3 | 4 | FH | 2 | 6 |
| | | | | CH ₂ | 6 | 0 | NH ₂ | 5 | 2 | OH ₂ | 4 | 4 |
| | | | | | | | CH ₃ | 7 | 0 | NH ₃ | 6 | 2 |
| | | | | | | | | | | CH ₄ | 8 | 0 |

Die durch den Verschiebungssatz gegebenen Beziehungen sind mit zahlreichen Methoden (Mischkristallbildung, Vergleich der Siedepunkte in systematischen Reihen, Ramsauer-Effekt) geprüft worden und haben eine grosse Reihe experimenteller Ergebnisse gezeigt, die in den umfassenden Arbeiten von Grimm und seinen Schülern niedergelegt sind¹⁾.

Versuche mit der empfindlichsten biologischen Differenzierungsmethode, der Antikörperreaktion, ergaben, dass Verbindungen wie



die vollständig übereinstimmen, nur das in 2) und 3) der Sauerstoff durch ein Pseudosauerstoff ersetzt wurde, dass solche Verbindungen sich serologisch nicht differenzieren lassen²⁾.

In der vorliegenden Arbeit können wir dartun, dass Farbstoffe, die aus den oben genannten Aminen, p-Amino-diphenyläther, p-Amino-diphenylamin und p-Amino-diphenylmethan durch Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphtol erhalten worden sind, eine ausserordentliche Übereinstimmung, sowohl in ihrem Farbcharakter als auch direkt im Absorptionsspektrum, welches von 2400 bis 5560 Å aufgenommen wurde, zeigen. Als Vergleichssubstanz diente uns p-Amino-benzophenon, in dem für die Pseudosauerstoffgruppe eine —CO-Gruppe steht. Der hieraus erhaltene Farbstoff zeigt ein wesentlich abweichendes Absorptionsspektrum. Aus den Ergebnissen kann man entnehmen, dass die Farbe, als Eigenschaft in der Hauptsache durch die äusseren Elektronen bedingt, bei isosteren Verbindungen weitgehendst übereinstimmen kann.

¹⁾ H. G. Grimm, Handbuch der Physik, Bd. 24, 519 (1927); H. G. Grimm, M. Günther und H. Tiltus, Z. physikal. Ch. [B] 14, 169 (1931).

²⁾ H. Erlenmeyer und E. Berger, Bioch. Z. 252, 22 (1932).

Aber Pseudoatome lassen sich nicht nur mit Wasserstoff aufbauen. So kennt man eine Reihe von Pseudoatomen bzw. -ionen, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Halogenionen als Pseudohalogene bezeichnet werden. Es sind dies die Gruppen: CN, N₃, CNO, CNS, CNSe, CNTe, C(CN)₃, C(NO₂)₃.

L. Birckenbach und K. Kellermann¹⁾ geben einen Einblick in diese Beziehungen zu den Halogenen, indem sie dartun, dass die Summe der äusseren Elektronen der am Aufbau eines Pseudohalogens beteiligten Elemente übereinstimmt mit der Elektronenzahl, die die äusseren Schalen der Halogene besitzen.

In welcher Weise bei diesen Verbindungen die Spaltung der Elektronen in Gruppen erfolgt, kann rein schematisch aus Tab. III. ersehen werden.

Tabelle III.

| | Elektr.-Zahl | Pseudoatomkern-Elektronen | Pseudoatom-schalen |
|----------------------------------|--------------|---------------------------|--------------------|
| N ₃ | 21 | 2 2 2 | 8,7 |
| OCN | 21 | 2 2 2 | 8,7 |
| SCN | 29 | 2 2 2 | 8, 8, 7 |
| SeCN | 47 | 2 2 2 | 8, 18, 8, 7 |
| TeCN | 65 | 2 2 2 | 8, 18, 18, 8, 7 |
| C(CN) ₃ | 45 | 7 × 2 | (3 × 8), 7 |
| C(NO ₂) ₃ | 75 | 10 × 2 | (3 × 8), 8, 7 |
| CN | 13 | 6 | 7 |

Die Ähnlichkeit der Pseudohalogene mit den Halogenen ermittelte Birckenbach in seinen Untersuchungen, in denen u. a. die Existenz von Mischhalogenen und die Fähigkeit, sich an die ungesättigte C=C-Bindung anzulagern, festgestellt wurde. Langmuir hat auf die kristallographische Verwandtschaft von N₃ und CN mit den Halogenen hingewiesen.

Die kristallographischen Beziehungen, die zwischen Kaliumazid KN₃, Kaliumcyanat KCNO einerseits und Kaliumbifluorid

¹⁾ B. 58, 786, 2377 (1925); 62, 154, 2065, 2261 (1929); 63, 2528, 2545 (1930); Z. anorg. Ch. 190, 1 (1930); Naturwiss. 18, 530 (1930).

KHF_2 andererseits bestehen¹⁾, führen uns dazu, eine Besonderheit, die darin gesehen werden kann, dass die Fluorwasserstoffsäure in Lösung vorwiegend die Ionen HF_2' bildet und dass die Bifluoride der Alkalielemente bekannt und beständig sind, dahin zu deuten, dass das Ion HF_2 seinerseits ein Pseudohalogenion ist, was sich ohne weiteres verstehen lässt, wenn man aus den Elektronen der drei Atome F (2,7), F (2,7), H (1) sich das Pseudohalogen $\frac{2}{2}, 8, 7$ aufbauen lässt. Diese Schreibweise des HF_2' -Ions erscheint verständlicher als die Koordinationsschreibweise



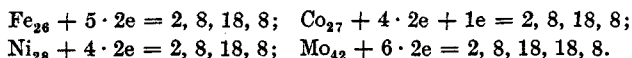
indem sie nur für das Fluor eine solche Pseudohalogenbildung voraussehen lässt.

In ganz ähnlicher Weise, wie dies für die Pseudohalogene geschehen ist, leitet *Langmuir*²⁾ die Besonderheit der Metallcarbonylverbindungen als Pseudoedelgase ab; indem jede Carbonylgruppe dem Metallatom 2 Elektronen zuführt, wird die Gesamtelektronenzahl des Metalls mit der Elektronenzahl eines Edelgases identisch, während die CO-Gruppen in Pseudo-neon-atome übergehen.

Die maximale Anlagerung von CO führt zu den Verbindungen:



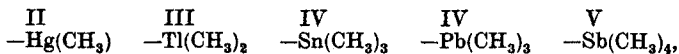
Die statistische Zuordnung ergibt hiernach für diese Verbindungen folgende Gruppierungen:



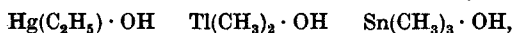
Ein $\text{Fe}(\text{CO})_5$ wäre also als ein Gemisch von Pseudokrypton und fünf Pseudo-neon-atomen aufzufassen, wobei gänzlich unbekannt ist, in welcher Weise die räumliche Durchdringung der Teile zu verstehen ist.

Eine weitere besonders umfangreiche Gruppe von Verbindungen, die als typische Pseudoatome angesprochen werden müssen, lässt sich in den Organometallen erkennen. *R. Anschütz* in seiner „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“³⁾ verweist auf diese Tatsache mit den Worten:

„In hohem Grade bemerkenswert ist das Verhalten der von den Moleculen durch Austritt einzelner Alkyle sich ableitenden metallorganischen Radicale, wie:



welche gleich allen anderen einwertigen Radicalen nicht isolierbar sind. Sie gleichen in ihren Verbindungen durchaus den Alkalimetallen und bilden Hydroxyde, wie:



¹⁾ Siehe *P. P. Ewald* und *C. Hermann*, Strukturbericht (1913—1928) S. 286, 289.

²⁾ Science. 1921, 65.

³⁾ Band I., S. 205, Bonn (1909).

welche sich ähnlich wie die Aetzalkalien KOH und NaOH verhalten“. Und weiter: „Die von den Grenzverbindungen durch Austritt von zwei Alkylen sich ableitenden zweiwertigen Radicale, wie:



gleichen in ihren Verbindungen (den Oxyden und Salzen) den zweiwertigen Erdalkalimetallen oder den Metallen der Zinkgruppe.“

Diese Befunde werden von *R. Garzuly*¹⁾ in die Form eines Verschiebungssatzes gebracht:

„Mit jedem eingeführten organischen Rest rückt der entstandene Komplex in bezug auf seine chemischen Eigenschaften um eine Stelle des periodischen Systems nach links“ (Tab. IV).

Tabelle IV.

| 0 | I | II | III | IV | V |
|-----------------------------------|--|--|--|---|----|
| | | Hg | Tl | Pb | Sb |
| | Hg(CH ₃) ⁻ | Tl(CH ₃) ⁻ | | Sb(C ₂ H ₅) ⁻ | |
| Hg(CH ₃) ₂ | Tl(CH ₃) ₂ ⁻ | Pb(CH ₃) ₂ ⁻ | Sb(C ₂ H ₅) ₂ ⁻ | | |
| Tl(CH ₃) ₃ | Pb(CH ₃) ₃ ⁻ | Sb(CH ₃) ₃ ⁻ | | | |
| Pb(CH ₃) ₄ | Sb(CH ₃) ₄ ⁻ | | | | |

Wir konnten diesen Satz für die Verbindungen des Radikals —Hg(CH₃) bestätigen, fanden jedoch, dass der Charakter dieser Verbindungen das Radikal nicht als ein Pseudoalkali, sondern vielmehr als Pseudogold bzw. Pseudosilber erscheinen lässt. Eine Begründung der Verschiebungsregel kann darin gesehen werden, dass die Alkylradikale CH₃ und C₂H₅ Pseudohalogene nach der *Grimm*-schen Verschiebung sind (F und Cl), demnach eine bedeutende Affinität zur negativen Ladungseinheit, dem Elektron, haben, d. h. jede Alkylgruppe beansprucht ein Elektron des Metallatoms so stark, dass es statistisch nicht mehr zum Metall gehört. Das auf diese Weise entstandene Pseudometallatom ist nicht elektrisch geladen, wie es bei einer Ionisation der Fall ist.

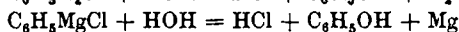
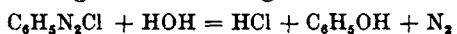
In einer letzten Gruppe wären noch die Beziehungen anzuführen, die zwischen den isosteren Molekeln N₂ und CO²⁾ und einigen Pseudoatomen bestehen, die auf Grund spektroskopischer Beob-

¹⁾ „Organometalle.“ Sammlung chem.-techn. Vorträge, Band 29, Stuttgart (1927).

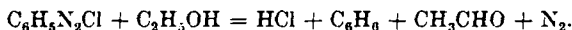
²⁾ Über eine Systematik isosterer Verbindungen siehe *H. G. Grimm*, Naturw., loc. cit. — siehe auch *A. Stock* und *R. Wierl*, Z. anorg. Ch. 203, 228 (1931).

achtungen sich ergeben haben. Von *R. S. Mulliken*¹⁾ werden als Pseudo-natriumatome angegeben BeF, BO, CN, CO⁺, N₂⁺, und als Pseudomagnesiumatome CO und N₂. Hier muss ein scheinbarer Widerspruch gelöst werden, den man darin könnte, dass dem isosteren Paar N₂ und CO einmal die Edelgasstruktur zuerkannt wird²⁾, indem die Gruppierung der Elektronen so erfolgt, dass von den 14 Elektronen des N₂ sechs zum Aufbau des Pseudokerns mit drei homöopolaren Bindungen benutzt werden und dann noch acht Elektronen nach aussen wirksam sind (N≡N). Die entsprechende dreifache Bindung im CO wird unter anderem durch die *Raman*-Analyse³⁾ belegt (C≡O). Somit werden die beiden Molekel N₂ und CO⁴⁾ in der Verteilung $\overset{2}{2}, 8$ zum Neon in Beziehung gesetzt. Dem gegenüber steht die erwähnte Notiz von *R. S. Mulliken*, nach dem die Molekel N₂ und CO sich als Pseudo-magnesium-atome zu erkennen geben.

Vom Standpunkt des Chemikers erscheint die Ähnlichkeit mit den Edelgasen ohne weiteres gegeben; aber auch die Beziehung zum zweiwertigen Magnesiumatom findet ihre Bestätigung, wenn man für das CO in der zweiwertigen Carbonylgruppe die $\overset{2}{2}, 8, 2$ -Form sieht, und für die N₂-Molekel die überraschende Verwandtschaft der Diazoverbindungen (C₆H₅-N=N-Cl) mit den *Grignard*-verbindungen berücksichtigt (C₆H₅MgCl), wonach also N₂ als Diazo-gruppe -N=N- eine Pseudo-magnesium-struktur $\overset{2}{2}, 8, 2$ zukommt. Eine solche Beziehung wird bestätigt in den ähnlichen Reaktionen



wobei aber $\text{Mg} + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{C}_6\text{H}_6 + \text{MgO}$ gibt, d. h. die Zersetzung der *Grignard*-Verbindungen führt stets zu einem durch das Magnesium reduzierten Produkt. Wird die Zersetzung der Diazo-Verbindung durch ein Reduktionsmittel vollzogen, so erhält man die gleichen Produkte wie aus der *Grignard*-Verbindung:



Dieses Beispiel zeigt, wie sich die Ähnlichkeit der Pseudoatome auf die chemischen Reaktionsweisen erstreckt. Die Erkennung eines solchen Verhaltens gibt die Möglichkeit, neue Einblicke zu gewinnen in die Bedingtheit der Eigenschaften chemischer Molekel.

¹⁾ *Physical Review* [2] **26**, 561 (1925).

²⁾ Siehe *G. Herzberg*, „Molekülstruktur“, Leipziger Vorträge 1931, S. 184.

³⁾ *Rasetti*, *Nature*, **123**, 205 (1929).

⁴⁾ Für CO folgerte *A. v. Weinberg* schon früher diesen Unterschied aus thermochemischen Daten, *B.* **53**, 1317, 1519 (1920); siehe *Z. angew. Ch.* **44**, 814 (1931).

Gerade die Forschung nach solchen Zusammenhängen hat immer wieder dargetan, dass die Eigenschaften von Elementen oder Gruppen sich nicht additiv vereinigen lassen, dass also beim Aneinanderknüpfen der Atome, bzw. Gruppen nicht bloss ein einfaches Aneinanderreihen von Bausteinen stattfindet, wie es die Strukturformeln zu beschreiben versuchen, sondern dass einer Bindung weitgehendst eine Verschmelzung entspricht, die völlig neue Eigenschaften mit sich bringt. Dass bei den Pseudoatomen Eigenschaften auftreten können, die wir von einzelnen anderen Atomen her kennen, spricht für die Ausbildung von Elektronenschalen, die der ganzen Molekel angehören.

Experimenteller Teil.

1. Isostere Farbstoffe.

Darstellung von p-Aminodiphenyläther.

8,6 g p-Bromanilin wurden nach der Vorschrift von *Ullmann* und *Sponagel*¹⁾ zu einer aus 3,5 g Kaliumhydroxyd und 20 g Phenol gewonnenen Schmelze unter Zusatz von 0,1 g Kupferpulver gegeben, und das Ganze während 3 Std. in einer Wasserstoffatmosphäre auf 180° erhitzt. Die Aufarbeitung ergab ein Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Ligroin und Petroläther den Smp. 83,5° zeigte.

Darstellung von p-Amino-diphenylmethan.

Das p-Amino-diphenylmethan wurde in drei Stufen gewonnen. Ausgehend von Benzylchlorid wurde nach den Angaben von *Alway*²⁾ durch Nitrieren p-Nitrobenzylchlorid hergestellt. Dieses wurde mit Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Vorschrift von *Staedel*³⁾ kondensiert. Die Reduktion zu p-Amino-diphenylmethan wurde mit Zinn in salzsaurer Lösung vorgenommen nach den Angaben von *Basler*⁴⁾. Der gereinigte Amino-kohlenwasserstoff zeigte den Smp. 35°.

Die Diazotierung dieser beiden Amine erfolgte in salzsaurer Lösung. Zur Kupplung wurde die erhaltene Lösung zu einer alkalischen Lösung von β -Naphthol gegeben. Die ausfallenden roten Farbstoffe wurden abfiltriert und getrocknet. Beide Farbstoffe liessen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren⁵⁾ (—O—, Smp. 126°; —CH₂—, Smp. 138°).

¹⁾ A. 350, 105 (1906).

³⁾ A. 263, 160 (1891).

²⁾ Am. Soc. 24, 1062 (1902).

⁴⁾ B. 16, 2718 (1883).

⁵⁾ Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. *Ruggli* für seine wertvolle Unterstützung bei der Reinigung der Farbstoffe danken.

Darstellung von p-Amino-benzophenon.

Nach *Chattaway* ¹⁾ wurde 4-Benzamino-benzophenon neben 2-Benzamino-benzophenon gewonnen; die durch Destillation mit Wasserdampf getrennten Produkte wurden durch Verkochen mit Salzsäure gespalten und auf diese Weise 4-Amino-benzophenon vom Smp. 124° erhalten. Die Herstellung des Farbstoffes erfolgte in gleicher Weise wie bei den beiden isosteren Aminen (Smp. 190°).

Die Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten der freien Amine und der entsprechenden Farbstoffe²⁾.

Die Bestimmung bei den freien Aminen erfolgte in dem Bereich von 2300 Å bis 4000 Å nach der Sektormethode mit Hilfe eines *Hilger*-Spektrographen³⁾. Als Lösungsmittel dienten Hexan und Chloroform. Die molare Konzentration betrug für

- O— $1,088 \times 10^{-2}$ bis $1,08 \times 10^{-4}$ Mol/Liter (Hexan)
- CH₂— $1,099 \times 10^{-2}$ bis $1,10 \times 10^{-4}$ Mol/Liter (Hexan)
- CO— $4,48 \times 10^{-3}$ bis $8,92 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)

Schichtdicke: 1,00 cm.

Die Messergebnisse sind, Wellenlängen in Å gegen den Logarithmus des molaren Extinktionskoeffizienten, in Fig. 1 eingetragen.

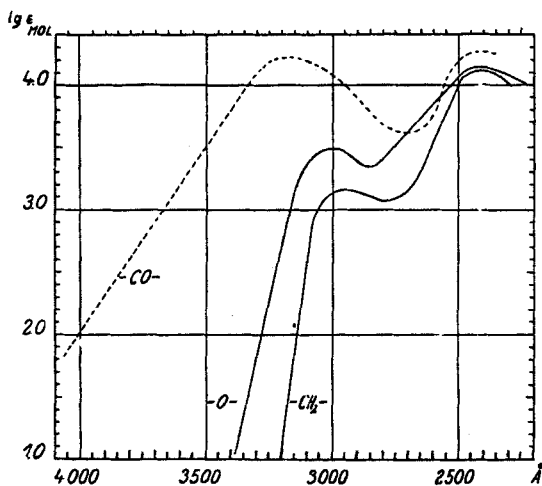


Fig. 1.

¹⁾ Soc. **85**, 394 (1904).

²⁾ Herrn Prof. Dr. A. Hagenbach möchten wir auch hier danken für die Erlaubnis, diese Messungen in der Anstalt für Physik vornehmen zu dürfen.

³⁾ Herr cand. phil. P. Preiswerk übernahm die Aufnahmen mit dem *Hilger*-Spektrograph, wofür wir ihm auch hier bestens danken.

Die Bestimmung bei den Farbstoffen erfolgte in dem Bereich von 2300 Å bis 5560 Å in gleicher Weise im *Hilger*-Spektrographen. Lösungsmittel: Chloroform; Schichtdicke: 1,00 cm.

Zur Kontrolle und Ergänzung wurden im Bereich von 4340 Å bis 5500 Å Messungen mit Hilfe des Spektralphotometers von *König-Martens* vorgenommen.

Die molare Konzentration betrug für

- O— $3,91 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)
- CH₂— $3,93 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)
- CO— $3,73 \times 10^{-5}$ Mol/Liter (Chloroform)

Schichtdicke: 1,10 cm.

Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen überein und sind in Fig. 2 zusammengefasst.

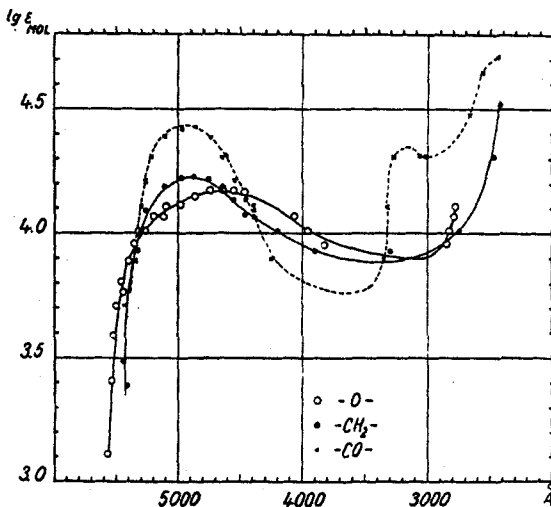


Fig. 2.

2. Über Verbindungen des Radikals $-\text{Hg}(\text{CH}_3)$.

Zitate aus der Literatur zur Alkaliähnlichkeit der Organometalle.

1. *R. Garzuly*¹⁾ . . . „Sie weisen alkaliähnlichen Charakter auf und bilden stark basische Hydroxyde, z. B. $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{OH}$, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$, bzw. deren Salze: $\text{Hg}(\text{CH}_3)\text{Cl}$, $\text{Tl}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$.“

2. *R. Garzuly*²⁾ . . . „wie es in der Literatur auch üblich ist, diese Basen und ihre Salze ebenso wie das ebenfalls verhältnismässig schwächer basische Ammoniumhydroxyd mit den Alkalimetallverbindungen vergleichen.“

¹⁾ loc. cit. S. 4., vgl. *Richter-Anschütz*, loc. cit. S. 205.

²⁾ loc. cit. S. 6., vgl. auch die Tabellen 1 und 2, S. 7, 3 S. 8.

Herstellung des Methylquecksilberbromids.

Man bereitet aus 300 cm³ absolutem Äther, 12 g Magnesium und 42 g Methylbromid eine *Grignard*-Lösung, die sorgfältig durch Glaswolle filtriert und unter lebhaftem Rühren zu einer Suspension von 120 g feinkrystallinem Mercuribromid in 300 cm³ Äther eingetropt wird, so dass der Äther in leichtem Sieden bleibt. Wenn alles eingetragen ist, wird unter Rühren noch eine Stunde auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt und vorsichtig mit insgesamt 100 cm³ Wasser zersetzt. Man destilliert den Äther ab und reinigt das zurückbleibende, weisse krystalline Produkt durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser. Ausbeute 85 g = 86% der Theorie. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigte es den Smp. 160° (unkorr.).

0,3262 g Subst. gaben 0,2060 g AgBr
 CH₃HgBr Ber. Br 27,0 Gef. Br. 26,9%

Herstellung des Methylquecksilbersulfats.

Eine Lösung von 20 g Methylquecksilberbromid in 500 cm³ 80-proz. Alkohol wird 3 Stunden mit 20 g Silbersulfat gekocht und heiss filtriert. Das Filtrat wird so lange mit einer heiss gesättigten Silbersulfatlösung in kleinen Portionen versetzt, als noch ein Niederschlag von Silberbromid fällt. Man überzeugt sich von der Abwesenheit von Silberion und dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbad in einer Porzellanschale ein, löst den Rückstand in wenig Wasser auf, filtriert nochmals und entfernt das Lösungsmittel im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure.

Ganz ohne Anwendung höherer Temperatur gelingt die Darstellung des Sulfats über das Hydroxyd. Man fällt 8 g Silbernitrat mit Natronlauge als Oxyd, wäscht mehrmals mit Wasser aus und schüttelt 24 Std. mit 10 g Methylquecksilberbromid in 40 cm³ Wasser. Das Bromid setzt sich trotz seiner geringen Löslichkeit mit dem Silberoxyd um. Man saugt von den Silberverbindungen ab und engt das klare, halogenfreie Filtrat über konz. Schwefelsäure im Vakuum ein, wobei sich das Hydroxyd in langen, fast farblosen, verfilzten Nadeln ausscheidet. Ohne weitere Reinigung säuert man mit einem kleinen Überschuss von 2-n. Schwefelsäure an, wobei das Hydroxyd wieder in Lösung geht. Man fällt das gebildete Sulfat durch Zugabe von 150 cm³ Methylalkohol aus, saugt ab und wäscht mehrmals mit Methylalkohol nach. Ausbeute 6 g. Eine Lösung von reinem Methylquecksilbersulfat darf beim Versetzen mit verdünnter Natronlauge keine Trübung geben.

0,3207 g Subst. gaben 0,1419 g BaSO₄
 C₂H₆O₄SHg₂ Ber. SO₄ 18,2 Gef. SO₄ 18,2%

Aus der wässrigen Lösung des Sulfats gewinnt man durch Zugabe von verd. Kaliumjodidlösung das Jodid (Smp. 146—147° (unkorr.)), das man durch Umkrystallisieren aus Alkohol reinigt. Das Chlorid (Smp. 173° (unkorr.)) wird in gleicher Weise oder aus dem Hydroxyd durch Neutralisation mit n. Salzsäure gewonnen. In starker Salzsäure lösen sich die frisch gefällten Halogenide, am schwersten das Jodid.

0,3974 g Subst. gaben 0,2726 g AgJ
 CH_3HgJ Ber. J 37,05; Gef. J 37,1%

0,2463 g Subst. gaben 0,1381 g AgCl
 CH_3HgCl Ber. Cl 14,1 Gef. Cl 13,9%

Man bestimmte die Löslichkeit des Chlorids und Bromids durch 48-stündiges Schütteln einer Suspension in destilliertem Wasser bei 20°. In der vom Bodenkörper abgetrennten klaren Lösung wurde der Halogengehalt gravimetrisch bestimmt. Das Jodid liess man aus seiner warmen wässrigen Lösung bei 20° auskrystallisieren, liess längere Zeit bei derselben Temperatur stehen und bestimmte in der vom Bodenkörper abgetrennten Lösung den Gehalt an Jodion. Von der Lösung des Sulfats bei 20° über Bodenkörper wurde eine Probe abpipettiert, gewogen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Löslichkeiten:

| | | |
|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| CH_3HgJ | 50,00 g Lösung: 0,0080 g AgJ | Löslichkeit $2,3 \times 10^{-2}\%$ |
| CH_3HgBr | 10,00 g Lösung: 0,0098 g AgBr | Löslichkeit $1,54 \times 10^{-1}\%$ |
| CH_3HgCl | 10,00 g Lösung: 0,0259 g AgCl | Löslichkeit $4,54 \times 10^{-1}\%$ |
| $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{SO}_4$ | 0,4265 g Lösung: 0,1213 g Rckat. | Löslichkeit 28% |

Diese Befunde stehen nicht ganz im Einklang mit den in anderem Zusammenhang ausgeführten Bestimmungen von *K. H. Slotta* und *K. R. Jacobi*¹⁾, die ein Maximum der Löslichkeit in der Reihe der Halogenide beim Jodid finden, wohingegen in unserer Reihe die Löslichkeit vom Chlorid bis zum Jodid erheblich abnimmt. Auch rein qualitative Beobachtungen scheinen uns für die Richtigkeit unserer Bestimmungen zu sprechen. So wird zum Beispiel die gesättigte Lösung des Bromids von Kaliumjodid als Methylquecksilberjodid gefällt, während mit Salzsäure oder Natriumchlorid kein Niederschlag auftritt. Aus Methylquecksilberchloridlösung wird mit Kaliumbromid Methylquecksilberbromid und mit Kaliumjodid das entsprechende Jodderivat gefällt. Auch spricht die Tatsache, dass nur aus den Lösungen des Chlorids und des Bromids durch Schwefelwasserstoff nennenswerte Mengen des weissen, äusserst schwer löslichen Sulfids gefällt werden, während sich in der Jodidlösung nur eine leichte Trübung zeigt, dafür, dass das Jodid tatsächlich nur in sehr geringem Masse in Wasser löslich ist, zumal

¹⁾ J. pr. [2] 120, 249 (1928).

durch unsere Bestimmungsweise durch Abkühlen übersättigter Lösungen ein oberster Grenzwert der Löslichkeit erfasst wird.

Durch Umsetzen des Sulfats mit der äquivalenten Menge Bariumperchlorat in wässriger Lösung gelangt man nach der Abtrennung des entstandenen Bariumsulfats zu einer klaren, wässrigen Lösung des Perchlorats, das durch vollständiges Einengen der Lösung im Vakuumexsikkator als eine fast farblose, an der Luft äusserst leicht zerfliessliche krystalline Masse gewonnen wird. Das Perchlorat färbt sich auf dem Wasserbad braun, darf also nur bei Zimmertemperatur im Exsikkator getrocknet werden. Auf eine Analyse wurde verzichtet, da die völlige Entwässerung des Präparates Schwierigkeiten macht.

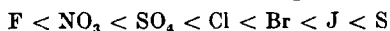
Das vorliegende Material ermöglicht es, mit den folgenden Ergänzungen zusammen, die Löslichkeitsreihe der Methylquecksilbersalze zu erweitern und auszubauen. Als schwerst lösliche Verbindungen haben wir das Sulfid und das Jodid anzusehen; die Löslichkeit steigt über das Bromid und das Chlorid zum Sulfat, noch leichter löslich ist das Hydroxyd, dessen klare, wässrige Lösungen sich bei 20° bis zu einem Gehalt von mindestens 58% anreichern lassen, ohne dass etwas auskrystallisiert, wie durch Titration einer abgewogenen Probe der Lösung mit 0,1-n. Salzsäure festgestellt wurde.

CH_3HgOH 0,7130 g Lösung: 17,8 cm³ 0,1-n. HCl. Gehalt der Lösung 58,1%

Der bei der Titration anfallende Niederschlag von perlmutterartig glänzenden Blättchen erwies sich als reines Methylquecksilberchlorid vom Smp. 173° (unkorr). Auf der Seite der leicht löslichen Verbindungen steht auch das Fluorid; denn wenn man versucht, konzentrierte Lösungen des Sulfats mit konzentrierten Lösungen von neutralem Kaliumfluorid zu fällen, erhält man entweder einen Niederschlag, der Kalium, Methylquecksilber und SO_4 enthält, oder bei etwas geringeren Konzentrationen geht alles klar in Lösung.

Nach diesen Feststellungen kann man nicht mehr von einer Alkaliähnlichkeit des Methylquecksilbers sprechen, sondern es scheint sich in seinen Eigenschaften viel mehr den Elementen der 1. Nebengruppe des periodischen Systems, vor allem dem Silber zu nähern, wie durch den Vergleich mit der Löslichkeitsreihe für die Silbersalze deutlich wird (Fig. 3).

Diese Messungen, vereint mit unseren qualitativen Beobachtungen geben für die Verbindungen des CH_3Hg -Radikals die gleiche Reihe, wie sie *Fajans* für das Silber angibt:



*Fajans*¹⁾ führt die Löslichkeitsunterschiede der Silbersalze auf die Deformation der Anionen durch das Silberion zurück. Dem-

¹⁾ Naturwissenschaften 11, 169 (1923).

nach müsste also die deformierende Wirkung des CH_3Hg -Ions vergleichbar mit der des Silbers sein, jedoch nicht so stark, dass die CH_3Hg -Verbindungen in jeder Beziehung mit denen des Silbers übereinzustimmen brauchten. Das erklärt auch die Existenz eines Methylquecksilberhydroxyds; denn die deformierende Wirkung des Methylquecksilbers reicht nicht aus, das Hydroxyd bis zum Oxyd abzubauen, wie es beim Silber der Fall ist, und auf diese Tatsache stützen sich die früheren Vergleiche der Methylquecksilberverbindungen mit denen der Alkalimetalle, deren deformierende Wirkung sehr gering ist. Dementsprechend tritt auch beim Methylquecksilberion eine leichte Färbung unter dem Einfluss von Licht erst beim Jodid¹⁾ auf, während das Chlorid und das Bromid farblos und nicht lichtempfindlich sind. Beim Silber ist ja schon das unbelichtete Bromid leicht gefärbt, und das Jodid erscheint ausgesprochen gelb. In diesen Kreis von Beobachtungen fügt sich auch zwanglos der Unterschied in der Farbe der Sulfide. Das Methylquecksilbersulfid ist weiss, aber im Gegensatz zum Natriumsulfid sehr schwer löslich, während das Silbersulfid durch die noch stärker deformierende Wirkung des Silberions seine schwarze Farbe bekommt.

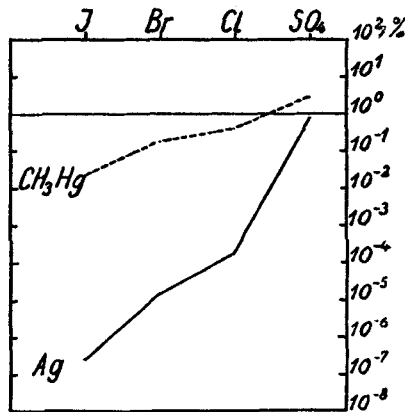


Fig. 3.

Für eine Silberähnlichkeit spricht auch, dass die Halogenide sich leicht in verdünnten Ammoniak-, Kaliumcyanid- und Thiosulfatlösungen auflösen, dass die Molekelverbindung des Thiosulfats mit Natriumthiosulfat die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}_2\text{O}_3$ zeigt und dass aus einer Lösung des Sulfats mit der äquivalenten Menge $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$ beim Einengen kein Alaun, sondern das Sulfat unverändert auskrystallisiert.

¹⁾ K. H. Slotta und K. R. Jacobi, J. pr. [2] 120, 254 (1928).

Herstellung der Molekelverbindung $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Eine Lösung von 3 g Methylquecksilberbromid mit 5 g Natriumthiosulfat in möglichst wenig Wasser wurde im Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure im Laufe von 3 Tagen vom Lösungsmittel befreit. Die zurückbleibende weisse Krystallmasse wurde fein gepulvert und mit 40 cm³ Alkohol zum Sieden erhitzt. Aus der heiss filtrierten alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten die farblosen, glänzenden Blättchen der Molekelverbindung ab. Ausbeute 2 g. Die Blättchen sind frei von Halogen und färben sich am Sonnenlichte dunkel.

| | |
|--|--|
| | 0,1526 g Subst. gaben 0,1968 g BaSO ₄ |
| | 0,1526 g Subst. gaben 0,0993 g HgS |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_6\text{S}_4\text{Na}_2\text{Hg}_2$ | Ber. Hg 57,2 S 18,3% |
| | Gef. „ 56,1 „ 17,7% |

Krystallformen.

Zur Ermittlung des Krystallhabitus wurden die Halogenide, die beim Ausfällen aus wässrigen Lösungen wie die Silberhalogenide als käsige Niederschläge anfallen und erst nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol brauchbare Krystalle liefern, unter dem Polarisationsmikroskop untersucht. Alle drei Halogenide zeigen rechtwinklige Krystallbegrenzung und Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Sie krystallisieren infolgedessen nicht im regulären System, was durch die Asymmetrie des CH_3Hg -Ions bedingt sein mag. Die prachtvollen, quadratischen Täfelchen des Bromids und des Jodids zeigen im konvergenten Licht das Achsenbild der optisch zweiachsigen Krystalle. Diese Verbindungen krystallisieren demnach wahrscheinlich im rhombischen System¹⁾.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ *F. Emich*, Methoden der Mikrochemie, S. 170. (*Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3); vgl. *Fuchs-Brauns*, „Anleitung zur Bestimmung der Mineralien“, Giessen 1907, S. 71.