Kälte, z. B. $+15^\circ$, resultierte eine (nicht gefärbte) Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ vom Schmp. $123\text{--}124^\circ$ (VI). Durch acidimetrische bzw. argentometrische Titration stellten wir fest, daß die Bildung von VI aus I unter Verbrauch von 4 OH' und Abspaltung von 3 Cl erfolgt. VI, das aus seiner Lösung in Natronlauge beim Ansäuern ausfällt, ließ sich mit Acetylchlorid in Pyridin ins Monoacetylderivat vom Schmp. 75° überführen. Bei der Bromierung von VI in Eisessig im molaren Verhältnis 1:1 resultierte unter HBr-Entwicklung $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{ClBr}$ vom Schmp. $114\text{--}115^\circ$ (VII). Weiterbromierung von VII führte zu dem bei $129\text{--}130^\circ$ schmelzenden Dibromderivat $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{ClBr}_2$ und schließlich zum gelbgefärbten *o*-Diketon vom Schmp. $139\text{--}140^\circ$, das aus KJ-Lösung in der Kälte spontan Jod abscheidet und im Gegensatz zu VI und VII mit FeCl_3 keine Färbung mehr gibt. Auf Grund dieser Reaktionen ist VI als 4-Chlor-cyclohexadien-(1,4)-ol-(2)-on-(3) (VIb) anzusehen. Für seine tautomere Form VIa sprechen folgende Versuche: Oxydation von VI mit Salpetersäure in Eisessig führte zu Bernstein- und Oxalsäure. Aus dem VI-Acetat und VII, die der anderen tautomeren Form VIb entsprechen, konnte dagegen bei analoger Oxydation keine Bernstein-, sondern nur Oxalsäure erhalten werden. In Übereinstimmung mit der tautomeren Reaktionsweise von VI steht, daß VI nur in Pyridin acetyliert werden konnte. — Die Bildung von VI aus I und Alkali ist nur bei Anwesenheit mindestens einer *o*-ständigen CCl_2 -Gruppe in I möglich. Daß eine zweite CCl_2 -Gruppe in I vorliegt, ergab sich aus dem abweichenden Verhalten von I bei der Zinkstaubbildung: Bei der Umsetzung von I mit Zink in Äthanol bei 70 oder 80° erhielten wir ebenso wie bei der oben erwähnten Alkalibehandlung von I ausschließlich VI, nicht aber ein Cl-freies Produkt, wie es bei Identität von I mit 2,2,5,6-Tetrachlor-cyclohexanon zu erwarten gewesen wäre. Die 6,6-(und nicht 5,5-)Stellung der zweiten CCl_2 -Gruppe folgt unter anderem aus der Bildung von 2,6-Dichlor-phenol bzw. 2-Chlorphenol beim trocknen Erhitzen von I bzw. VI.

Chlorierung von Cyclohexanol (VIII): Zur

Gewinnung von I wird VIII bei $5\text{--}10^\circ$ chloriert, und zwar möglichst langsam. Die erste I-Abscheidung setzt ein, wenn das Reaktionsprodukt nach Gewichtszunahme 60—65% I enthält. Nach Absaugen von I wird erneut chloriert, bis I wieder ausfällt. Durch mehrmalige Wiederholung dieser Operationen erhielten wir aus 200 g VIII bis 270 g I-Rohprodukt. — Bei zu rascher Chlorierung von VIII scheidet sich I erst aus, wenn das Reaktionsprodukt im Vakuum fraktioniert worden ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser im Jahre 1951 durchgeführten Arbeit.

Zur Kenntnis des Trichloro-triquecksilber(II)-oxonium-chlorids

(Über Quecksilberoxyhalogenide I)

Von Armin Weiss, Günter Nagorsen und Alarich Weiss

Eduard-Zintl-Institut für anorg. und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforschg. 8b, 162—163 [1953]; eingeg. am 7. März 1953)

Das seit langem bekannte basische Quecksilber(II)-chlorid der Zusammensetzung $2\text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}^1$ bildet sich bei Zimmertemperatur aus 3,787 g HgCl_2 , 0,240 g NaOH und 1,441 g H_2O im Laufe einiger Wochen in nahezu farblosen, bis zu 2 mm großen tetraedrischen Kristallen.

Diese kubischen Kristalle gehören der Raumgruppe $T_4\text{--}P 2_1 3$ an. Die Kantenlänge des Elementarwürfels beträgt $9,25 \pm 0,01 \text{ \AA}$, die Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle errechnet sich mit der pyknometrisch bestimmten Dichte von 6,39 zu 4. Die 12 Hg-Atome lie-

¹ Roucher, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 17, 773 [1844]; K. Thümmel, Arch. Pharmaz. 227, 589 [1889]; E. P. Schoch, Amer. chem. J. 29, 332 [1903]; E. Carozzi, Gazz. chim. ital. 56, 175 [1926].

gen auf der allgemeinen 12-zähligen Punktlage 12(b) mit $x = 0,232$, $y = 0,175$, $z = 0,518$; die 16 Cl-Atome besetzen die 12-zählige Punktlage 12(b) mit $x = 0,279$, $y = 0,020$, $z = 0,316$ und die spezielle 4-zählige Punktlage 4(a) mit $x = 0,438$. Die 4 O-Atome liegen auf der 4-zähligen Punktlage 4(a) mit $x = 0,808$.

Die Festlegung der Parameter erfolgte mit Hilfe einer Patterson-Projektion auf die Ebene (001). Zur Verfeinerung der Parameter wurden die Intensitäten der Pulveraufnahme bis $\Sigma (h^2 + k^2 + l^2) = 62$ sowie der Ebenenserien (hk0), (hk1), (hk2) und (hk3) der Weißenberg-Aufnahmen berechnet.

Die Verbindung ist nach der Strukturuntersuchung aus Trichloro-triäquecksilber(II)-oxonium-Ionen $[\text{Hg}_3\text{OCl}_3]^+$ und Cl^- -Ionen aufgebaut. Die Ionen

sind eben gebaut und besitzen eine trigonale Symmetrie. Die O-Hg-Cl-Bindung ist erwartungsgemäß gestreckt. Der Sauerstoff in diesem Ion ist jedoch dreibindig und oxoniumartig an drei Hg-Atome gebunden.

Der Hg-Cl-Abstand im Kation beträgt 2,39 Å (Hg-Cl-Abstand im HgCl_2 -Dampf 2,34 Å²), der Hg-O-Abstand 2,06 Å. Diese Abstände entsprechen recht gut der Summe der Atomradien für homöopolare Bindung. Das 4-zählige Cl hat einen erheblich größeren Abstand zu den nächsten Hg-Nachbarn (2,94 Å) und muß als ionogen gebundenes Chlor aufgefaßt werden.

Diese Cl^- -Ionen können bei -2 bis -3°C gegen F^- und z. Tl. gegen OH^- -Ionen ausgetauscht werden. Dabei verringert sich die Gitterkonstante auf $9,20 \pm 0,02$ Å, wenn mehr als etwa 0,5 Äquivalente $\text{Cl}^-/[\text{Hg}_3\text{OCl}_3]^+$ gegen F^- und OH^- ausgetauscht sind. Eine stärkere Verkleinerung der Gitterkonstanten ist wegen des Raumbedarfs der $[\text{Hg}_3\text{OCl}_3]^+$ -Ionen nicht möglich.

Beim Erhitzen unter H_2O erleidet die Verbindung Hydrolyse und geht dabei unter Abgabe von HCl in $\text{Hg}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ über. Unter der bei der Darstellung entstehenden Gleichgewichtslösung ist die Verbindung auch bei höheren Temperaturen beständig. Nach dem teilweisen Austausch von Cl^- gegen F^- tritt die Hydrolyse bereits bei Raumtemperatur ein. Dieses Verhalten erinnert an die leichtere Hydrolysierbarkeit des HgF_2 und $\text{Hg}_2\text{OF}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ³ gegenüber dem HgCl_2 und Hg_2OCl_2 .

² A. H. Gregg, G. C. Hampson, G. I. Jenkins, P. L. F. Jones u. L. E. Sutton, Trans. Faraday Soc. 33, 852 [1937].

³ A. J. Cox, Z. anorg. allg. Chem. 40, 146 [1904].

Eine ausführliche Veröffentlichung erscheint in Kürze in der Zeitschrift für anorganische Chemie.

Herrn Prof. Dr. U. Hofmann und Herrn Prof. Dr. H. Witte danken wir für wertvolle Diskussionen und apparative Unterstützung.

Bemerkungen zu der Notiz von F. Seel „Begriffsbildungen zur Valenztheorie“

Von Karl Wintersberger*

(Z. Naturforsch. 7b, 163 [1952]; eingeg. am 11. Nov. 1952)

F. Seel¹ hat kürzlich Vorschläge für neue Begriffsbildungen der vier wichtigsten Begriffe der Valenztheorie veröffentlicht, die auch bereits auf der Nordwestdeutschen Chemiedozententagung in Braunschweig vom 26. bis 28. September 1952 Gegenstand einer Aussprache waren. Die bei dieser Gelegenheit vom Verfasser gemachten Vorschläge sollen im folgenden wiederholt werden:

Es erscheint bedenklich den Begriff *Wertigkeit* in Zukunft nur noch für ein Teilgebiet seines bisherigen Gültigkeitsbereiches, nämlich für die Angabe der Ladung eines Atom- oder Molekül-Ions zu verwenden. Insbesondere werden die Organiker, die tagtäglich aus Bruttoformeln Konstitutionsformeln ableiten müssen, schwerlich dabei auf die gewohnten Ausdrücke: 4-wertiger Kohlenstoff, 2-wertiger Sauerstoff usw. verzichten wollen. Es besteht die Gefahr, daß zum mindesten während einer sehr langen Übergangszeit, wenn nicht für immer, derselbe Ausdruck in zwei verschiedenen Bedeutungen gebraucht wird. In didaktischer Beziehung wäre es höchst unzuverlässig, wenn der in der ganzen bisherigen Literatur verwendete Begriff *Wertigkeit* in Zukunft nur durch eine historische Betrachtung verstanden werden könnte.

Es wird deshalb der Vorschlag gemacht, den Begriff *Wertigkeit* sozusagen als Trivialbezeichnung weiterhin in seinem bisherigen Sinne, sowohl für Atombindungen als auch für Ionenbindungen, beizubehalten, während für die exakte Angabe der ersteren der Begriff *Bindungszahl*, für die letzteren der Begriff *Ladungszahl* vorgeschlagen wird.

Die weitere Zulassung eines Trivialnamens neben den exakten Bezeichnungen ist übrigens den modernen Nomenklaturbestrebungen nicht fremd; es haben z. B. die verschiedenen Nomenklaturkommissionen die Weiterverwendung von Trivialnamen wie Soda, Anilin neben der exakten wissenschaftlichen Bezeichnung ausdrücklich zugelassen. Der vorgeschlagene Begriff *Bindungszahl* an Stelle des von Seel empfohlenen Begriffes *Bindigkeit* scheint überdies dem Sprachgefühl mehr zu entsprechen und hätte zudem den Vorteil, für den Ausländer leichter verständlich zu sein.

Die hier vorgeschlagenen Begriffe *Bindungszahl* und *Ladungszahl* passen auch mnemotechnisch zu den beiden weiteren von Seel vorgeschlagenen Begriffen *formale Ladung* und *Oxydationszahl*, gegen die schon wegen ihrer gleichartigen Verwendung im angelsächsischen Sprachgebrauch keine Bedenken bestehen.

* Badische Anilin- & Sodafabrik, Hauptlabor, Ludwigshafen a. Rh.

¹ Z. Naturforsch. 7b, 482 [1952].