

Bild 6
Anthracen

Biphenyl (Bild 7): 2 Kreisabschnitte mit $r = 7.6$ cm (wie Benzol) und Zentriwinkel $\alpha = 120^\circ$. Dazwischen rechteckige Fläche, $a = 17.7$, $b = 13.4$ cm. Scheibendicke $h = 5.2$ cm, wie Benzol.

$$O = 4 \frac{r^2}{2} \left(\frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2ab + 2ah + \frac{4\pi r h}{3}$$

$$= 1006.6 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177 \text{ \AA}^2$$

p-Terphenyl: Analog Biphenyl, nur ist hier $a = 26.3$ cm

$$O = 1376 \text{ cm}^2$$

$$\text{entspr. } 242 \text{ \AA}^2$$

Mol. Schmelzwärme (aus $E = 7^\circ$): 6670 cal.

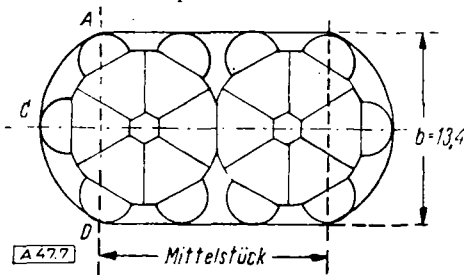


Bild 7
Biphenyl

Acenaphthen: Angenommen als Kreisscheibe mit $r = 9.45$ cm, $h = 5.2$ cm (Bild 8). h ist wegen der beiden tetraedischen CH_2 -Gruppen etwas zu klein gewählt, was aber durch die etwas großzügig zugeteilte Kreisform kompensiert wird.

$$O = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 870 \text{ cm}^2,$$

$$\text{entspr. } 152.8 \text{ \AA}^2$$

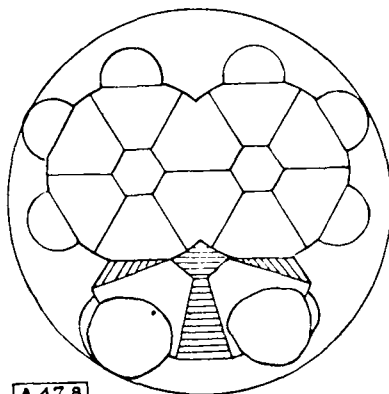


Bild 8
Acenaphthen

Bis-decamethylen-p-phenylendiamin (V): Kreisscheibe mit $r = 13.0$ cm, $h = 9.7$ cm, $O = 1299 \text{ cm}^2$ entspr. 263 \AA^2 . $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2$ Mol. Schmelzwärme (aus $E = 33.8^\circ$): 4120 cal

Hexachlor-cyclohexan: An Sesselform, Chlor abwechselnd in trans-Stellung, bestimmt. Aus Kugel geschnittene Scheibe, $r = 10$ cm. Dicke $h = 9.2$ cm. Oberfläche ergibt sich aus Kugeloberfläche - 2 Kalottenoberflächen + 2 Kreise mit $r_1 = 8.9$ cm.

$$O = 4\pi r^2 - 4\pi r \left(r - \frac{h}{2} \right) + 2\pi r_1^2 = 1067 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 189.1 \text{ \AA}^2$$

Hexamethylbenzol: Ebenso berechnet mit $r = 10$, $r_1 = 9.2$, $h = 7.6$ cm

$$O = 1010 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177.5 \text{ \AA}^2$$

Hexachlorbenzol: Ebenso berechnet mit $r = 10.25$, $r_1 = 9.8$, $h = 6$ cm

$$O = 992 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 174.5 \text{ \AA}^2$$

Hydrochinon-decamethylenäther (IV): Grundfläche zusammengesetzt aus zwei gleichen Kreisabschnitten (Bild 9) vom Radius $r = 12.4$ cm und der Abschnitthöhe $a = 9.4$ cm; daraus Zentriwinkel: $\alpha = 152^\circ$; daraus Bogenumfang $u = 32.9$ cm. Scheibendicke $h = 9$ cm

$$O = 4 \frac{r^2}{2} \left(\frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2uh = 1162.4 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 204.0 \text{ \AA}^2$$

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$ Mol. Schmelzwärme (aus $E = 9.0^\circ$): 6190 cal.

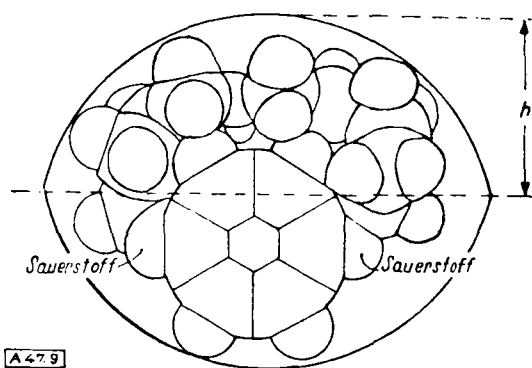


Bild 9
Hydrochinon-decamethylenäther (IV)

Eingeg. am 12. Mai 1947.

(A 47).

Solvolysereaktionen in Essigsäureanhydrid

Die Darstellung von Germanium- und Zinntetraacetat

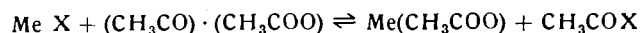
Von

HANS SCHMIDT, CHRISTEL BLOHM und GERHART JANDER aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie in nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, deren Leitungsgedanken von G. Jander¹⁾ in einer Zusammenfassung ausführlich dargelegt wurden, sind von uns auch die Verhältnisse in Essigsäureanhydrid als Solvens eingehend studiert worden. Das Essigsäureanhydrid hat wie alle „wasserähnlichen“ Lösungsmittel im weiteren Sinne des Wortes für gewisse anorganische und zahlreiche organische Substanzen ein gutes Lösungsvermögen. Während das reine Essigsäureanhydrid den elektrischen Strom kaum leitet, leiten die Auflösungen einiger Substanzen hingegen ausgezeichnet, die gelösten Stoffe liegen in diesem Fall also als Elektrolyte vor. Die schwache Eigenleitfähigkeit des reinen Essigsäureanhydrids ist zum Teil auf eine geringe Eigendissoziation gemäß $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ zurückzuführen. Infolgedessen sind alle Verbindungen, die in Essigsäureanhydrid gelöst negative Acetationen abspalten, „Basenanalogue“. Sie setzen sich durch eine „neutralisationenanalogue“ Reaktion mit allen Verbindungen um, die positive Acetylionen abzuspalten vermögen und daher „Säurenanalogue“ sind: $(\text{CH}_3\text{CO})\text{X} + (\text{CH}_3\text{COO})\text{Me} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{MeX}$. Hierin bedeuten X einen einwertigen elektronegativen Rest und Me ein einwertiges Metall. Diese Umsetzungen lassen sich durch präparative Versuche sicherstellen und konduk-

¹⁾ G. Jander, Naturwiss. 32 169 [1944].

tometrisch verfolgen. Neben den neutralisationenanalogen Reaktionen ist vor allem die Erscheinung der Solvolyse ein weiterer wichtiger Beweis für die Richtigkeit des Dissoziationsschemas eines Solvens. Überträgt man die in anderen nichtwässrigen Lösungsmitteln angetroffenen Verhältnisse auf die Solvolyse in Essigsäureanhydrid, so müßte ein Salz oder Säurechlorid mit dem Solvens in der Weise reagieren, daß sich eine basenanalogue und säurenanalogue Verbindung unter Aufspaltung der Lösungsmittelmolekel bildet:



Obwohl zwar einige präparative Arbeiten über das Verhalten von Salzen, Säurechloriden, Estern usw. gegenüber Essigsäureanhydrid in der Literatur verzeichnet sind, wurde das vorliegende Tatsachenmaterial bisher noch nicht systematisch unter dem Gesichtswinkel einer Solvolyse betrachtet. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, die in Essigsäureanhydrid auftretenden Solvolysereaktionen näher zu untersuchen und zu systematisieren.

1. Solvolyseerscheinungen bei Salzen

Carbonate. Zur näheren Untersuchung der solvolytischen Erscheinungen bei den Metallcarbonaten wurden je 0,1 bis 1 g von ihnen in feingepulvertem und völlig wasserfreiem Zustande mit 25 cm³ essigsäurefreiem Acetanhydrid in einem Schliffkolben,

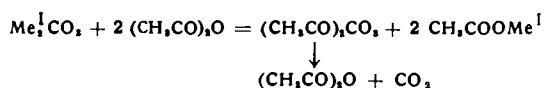
der mit Rückflußkühler und Trockenröhrchen versehen war, im Ölbad allmählich erhitzt. Die Versuchsbedingungen und einige Beobachtungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Metallcarbonat	Temp. des (CH ₃ CO) ₂ O am Ende des Vers.	Versuchsdauer h	Farbe der Lösung bei Versuchsende	Bemerkungen
Li ₂ CO ₃	Siedetemp.	1	schwach gelblich	Keine CO ₂ -Entw., keine Solvolyse. Schon in der Kälte CO ₂ -Entw.
Na ₂ CO ₃	Siedetemp.	3	gelb	
K ₂ CO ₃	Siedetemp.	3	gelb bis braun	Erst bei zunehmender Erwärmung lebhaftere CO ₂ -Entwicklung
Rb ₂ CO ₃	Siedetemp.	½	tief gelb	
Cs ₂ CO ₃	110°	½	schwach gelb	Bei 90° CO ₂ -Entwicklung u. Solvolyse.
Tl ₂ CO ₃	130°	½	farblos	
CaCO ₃	Siedetemp.	1	farblos	Keine CO ₂ -Entwicklung, keine Solvolyse.
BaCO ₃	Siedetemp.	3	farblos	32%ige Solvolyse
ZnCO ₃	Siedetemp.	2	farblos	Vollständige Solvolyse.
CdCO ₃	Siedetemp.	1	farblos	Keine CO ₂ -Entwicklung, keine Solvolyse.

Tabelle 1

Verhalten einiger Metallcarbonate in erhitztem Essigsäureanhydrid

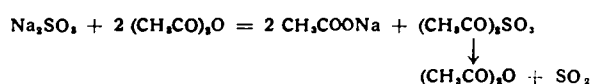
Die Umsetzung der Carbonate erfolgt also zweifellos nach dem Schema:



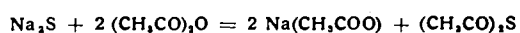
unter Bildung eines Basenanalogen (Me-Acetat) und intermediärer Bildung des Diacetylcarbonats, das wegen seiner Unbeständigkeit in CO₂ und Acetanhydrid zerfällt. Von besonderem Einfluß auf das Eintreten und den Fortschritt der Solvolyse sind vor allem die Löslichkeit des verwendeten Metallcarbonats und des sich jeweils bildenden basenanalogen Metallacetats sowie die Stärke dieses Metallacetats als Basenanalogen. Daher ist beim Lithiumcarbonat trotz der Schwäche des Lithiumacetats als eines Basenanalogen keine Solvolyse festzustellen, da Lithiumcarbonat ebenso wie Lithiumacetat in Acetanhydrid praktisch unlöslich sind. Gleichzeitig mit der erheblichen Zunahme der Löslichkeit von Natriumacetat zum Caesiumacetat steigt aber in derselben Reihe auch der Charakter der Acetate als basenanaloge Elektrolyte. Infolgedessen nimmt die Neigung der Alkalicarbonate zur Solvolyse in Essigsäureanhydrid merklich vom Na₂CO₃ zum Cs₂CO₃ ab. Sie verläuft aber in allen Fällen bei 90° bis 110° quantitativ. Ähnlich wie Rubidium- und Caesiumcarbonat reagiert Thallium (I)-carbonat.

Entsprechend scheinen die Verhältnisse bei den Erdalkalimetallcarbonaten gelagert zu sein. Calciumcarbonat wird nicht solvolysiert, wohl aber Bariumcarbonat. Von den Carbonaten der Metalle der zweiten Nebengruppe trat beim Zinkcarbonat vollständige Solvolyse ein, im Gegensatz zum Cadmiumcarbonat, das nicht angegriffen wurde.

Sulfite. Das Verhalten der Sulfite in Acetanhydrid gleicht im wesentlichen dem der Carbonate. Als Solvolyseprodukte entstehen z. B. im Falle des Na- und K-Sulfits Na- bzw. K-Acetat und SO₂, deren Entstehung man sich auf Grund folgender Reaktionsgleichung erklären kann:



Sulfide. Auch wasserfreie Sulfide, wie z. B. Na₂S, erleiden zum Teil unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Solvolyse:



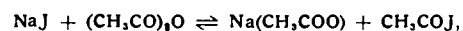
Das entstehende Na-acetat kristallisiert beim Erkalten in Form eines sehr voluminösen Solvats aus, welches größere Mengen des Diacetylsulfids einschließt und somit dessen quantitative Erfassung erschwert. Auch andere Sulfide wie beispielsweise die des Cu, Pb, As, Sb und Bi erleiden in Acetanhydrid, namentlich beim Erhitzen, wenn auch nicht quantitative, so doch merkliche Solvolyse.

Nitrite. Ein ähnliches Verhalten wie die Nitrate²⁾ zeigen die Nitrite gegenüber Acetanhydrid. Im Gegensatz zu den Nitraten solvolysieren einige von ihnen schon in der Kälte und zwar unter NO-, N₂- und CO₂-Entwicklung unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Acetate. Beim Erhitzen erfolgt in allen untersuchten Fällen, (NaNO₂, KNO₂, AgNO₂ und Ba(NO₂)₂), vollständige Solvolyse. Versucht man die solvolytische Umsetzung zwischen Essigsäureanhydrid und den Nitriten zu formulieren, so kann man als erstes Stadium die normale Bildung von Metallacetat und Acetylnitrit annehmen:



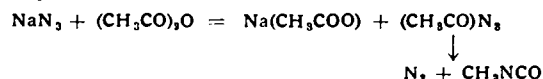
Da aber das Acetylnitrit eine unbeständige und reaktionsfähige Substanz darstellt, die einerseits mit dem Lösungsmittel reagieren, andererseits aber auch leicht in Acetanhydrid und N₂O₃ zerfallen kann, ist es uns wegen der ablaufenden Sekundärreaktionen bisher noch nicht gelungen, den Reaktionsmechanismus eindeutig zu klären.

Halogenide. Die salzartigen Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien und auch anderer Metalle sind in Acetanhydrid mehr oder weniger schwerlöslich und werden nicht solvolysiert. Eine Ausnahme hiervon machen HgF₂³⁾ und AlCl₃⁴⁾, in geringem Maße NaJ und KJ. Beim Erhitzen einer gesättigten NaJ-Lösung verfärbt sich die Lösung allmählich von farblos nach gelb bis orange und wird nach eintägigem Stehen unter Feuchtigkeitsabschluß rot. Infolge der Instabilität des Acetyljodids in Acetanhydrid wird das solvolytische Gleichgewicht,

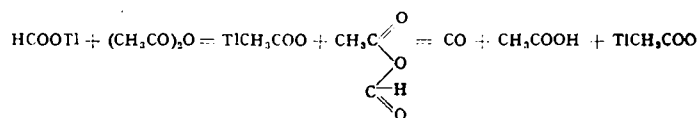


das an und für sich weitestgehend nach links verlagert ist, doch langsam nach rechts verschoben, unter gleichzeitiger Jod-Ausscheidung. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch KJ.

Cyanide und Azide. Was die Pseudohalogenide anbetrifft, so liegen bezüglich der Cyanide⁵⁾ bereits entsprechende Untersuchungen über ihre Solvolyse vor, die zu dimolekularen Acetylcyaniden führt. Ein besonders interessantes Verhalten zeigt das NaN₃. Schon bei Zimmertemperatur beobachtet man N₂-Entwicklung, außerdem tritt ein stechender Geruch nach Methylisocyanat auf. Das bei der Solvolyse primär entstehende Acetylazid ist unbeständig und lagert sich unter N₂-Entwicklung in das stabilere Methylisocyanat um:



Formiate. Bei der Solvolyse von Thallium (I)-formiat, die von Freidlin⁶⁾ und Mitarbeitern untersucht wurde, treten als Reaktionsprodukte Tl-Acetat und als Zersetzungsprodukte des Acetylformiat's CO und Essigsäure auf:



Wir untersuchten anschließend die Einwirkung von Acetanhydrid auf Na-, Ba- und Pb-Formiat und fanden durch quantitative Bestimmungen das oben angegebene Schema auch für diese Salze geltend.

2. Die Solvolyse der Verbindungen vom Typus der Säurehalogenide

Im Allgemeinen werden Verbindungen vom Typus der Säurehalogenide teils schon in der Kälte, zum Teil aber erst beim Erwärmen der Lösung solvolysiert, wobei der Gleichgewichtszustand mehr oder weniger weit nach der Seite der Solvolyseprodukte verschoben wird. Bei Entfernung des Acetylchlorids beispielsweise durch Abdestillieren oder Ausfällung mittels Thallium (I)-acetat läßt sich das Gleichgewicht vollständig zu Gunsten der Solvolyseprodukte verlagern. Dabei bilden sich die Acetate der Elemente, von denen sich die Säurehalogenide ableiten, in praktisch quantitativer Ausbeute. In der Literatur finden sich einige Anhalts-

¹⁾ E. Späth, Mh. Chem. 33, 235 [1912].

²⁾ O. Ruff u. G. Bahlau, Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 1758 [1918].

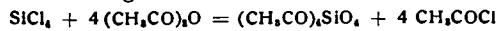
³⁾ A. Adrianowsky, Ber. dtsh. chem. Ges. 12, 688 [1879].

⁴⁾ K. Brunner, Mh. Chem. 13, 834 [1892]; 15, 773 [1894].

⁵⁾ L. Ch. Freidlin, A. A. Baladin u. A. J. Lebedewa, Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1940, 955; Chem. Zbl. 1941., 1, 2907.

punkte für die Reaktion von Säurehalogeniden mit Acetanhydrid wie z. B. die Umsetzung des PCl_5 ⁷⁾ mit Essigsäureanhydrid oder des TiCl_4 ⁸⁾, SnCl_4 ⁹⁾, SiCl_4 ¹⁰⁾, PCl_3 ¹¹⁾ und BCl_3 ¹²⁾, die alle unter Acetylchlorid-Bildung reagieren. Damit war wohl die Entstehung des Säureanalogen in allen Fällen eindeutig bewiesen, jedoch nicht die Bildung der im Rahmen unserer Untersuchungen ebenso wichtigen Acetate.

Siliciumtetrachlorid. Das Verhalten des SiCl_4 in Essigsäureanhydrid ist schon von *Friedel* und *Ladenburg*¹⁰⁾ untersucht worden, die beim Erhitzen von SiCl_4 in wasserfreier Essigsäure oder in Acetanhydrid neben Acetylchlorid das gemischte Anhydrid der Kiesel- und Essigsäure oder Siliciumtetraacetat erhielten.



Die solvolytische Spaltung des SiCl_4 wurde von uns in sehr viel verdünnten Lösungen untersucht und ist durch Zugabe von basenanalogem Thallium(I)-acetat zum Ausfällen des Acetylchlorids beschleunigt worden. Der Ablauf der Umsetzung wurde dabei zur Auffindung etwa entstehender Zwischenprodukte konduktometrisch verfolgt. Eine vorgelegte Lösung von 31,4 mg Thalliumacetat in 25 cm³ Acetanhydrid wurde mit einer Auflösung von

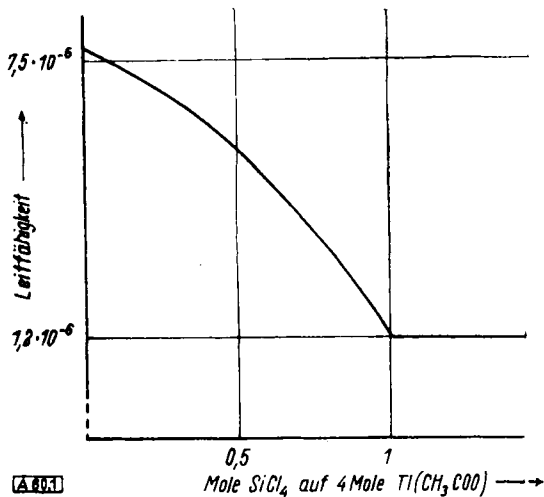
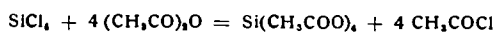
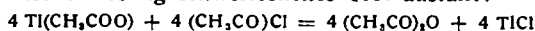


Bild 1
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer Tl-Acetat-Lösung beim Zusatz von SiCl_4

SiCl_4 , ebenfalls in Essigsäureanhydrid, bei 45° C titriert. Die Titrationskurve (Bild 1) zeigt zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit, da durch das laufend zugesetzte Acetylchlorid, das sich gemäß

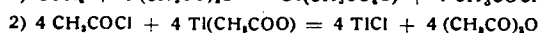
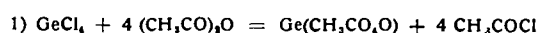


in solvolytischem Gleichgewicht befindet, aus der vorgelegten Thalliumacetat-Lösung schwerlösliches TiCl ausfällt:



Beim Molverhältnis von 4 Tl-Acetat pro 1 Mol SiCl_4 bleibt die Leitfähigkeit trotz Zugabe eines Überschusses an SiCl_4 praktisch konstant, da SiCl_4 , ebenso wie seine Solvolyseprodukte in Acetanhydrid nicht leiten.

Germaniumtetrachlorid (Germaniumtetraacetat). Auch GeCl_4 löst sich leicht in Acetanhydrid, wobei es besonders in der Wärme partiell solvolytisch gespalten wird. Durch Zugabe von basenanalogem Thalliumacetat läßt sich die Lage des solvolytischen Gleichgewichts durch „Neutralisation“ des säureanalogeren Acetylchlorids unter Bildung von unlöslichem TiCl nach der Seite des Germaniumtetraacetats verlagern, das allein in der Acetanhydrid-Lösung verbleibt.



Die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration einer vorgelegten Thalliumacetat-Lösung (30,7 mg in 25 cm³

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ mittels einer Auflösung von GeCl_4 in Acetanhydrid ergibt einen Kurvenverlauf, der dem von Bild 1 völlig entspricht.

Alle Versuche, das Germaniumtetraacetat analog dem Siliciumtetraacetat durch Erhitzen von GeCl_4 in Acetanhydrid, Abdestillieren des gebildeten Acetylchlorids und Einengen der Lösung zu erhalten, scheiterten. Es hinterbleibt auch bei Destillation unter stark vermindertem Druck nur eine braune harzige Masse. Wenn man aber unter Feuchtigkeitsabschluß in einer Schliffapparatur (150 cm³ Rundkolben mit seitlichem Ansatz für einen Tropftrichter, KPG-Rührwerk und Rückflußkühler mit Trockenrohr) Thalliumacetat (50 g) in Essigsäureanhydrid (100 cm³) aufschlämmt und tropfenweise unter starkem Rühren die äquivalente Menge von GeCl_4 , gelöst in Acetanhydrid (20 cm³), zusetzt, 15 Minuten im Ölbad bei 80° und dann bei Zimmertemperatur 45 Minuten kräftig rührt, so sind die Umsetzungen nach Gleichungen 1) und 2) praktisch vollständig. Das ausgeschiedene TiCl wird unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und das Filtrat bei 20 mm im Vacuum auf 10 cm³ Lösung eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das gesuchte Germaniumtetraacetat in fast theoretischer Ausbeute als feine weiße Nadeln aus, die abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Äther gewaschen und schließlich im Vacuum getrocknet wurden. Fp. 156° C. Beim langsamen Erwärmen des $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ erfolgt vor dem Erreichen des Schmelzpunktes Zersetzung. Die Analysenergebnisse

Gef. 24,06% Ge (als GeO_2)	Ber. 23,5% Ge
Gef. 75,4 % Acetat	Ber. 76,5% Acetat

zeigen infolge der außerordentlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit etwas zu niedrige Acetat-Werte und demgemäß zu hohe Ge-Werte. Germaniumtetraacetat läßt sich aus Essigsäureanhydrid umkristallisieren und ist in Benzol und Aceton gut, in CCl_4 weniger gut löslich. Diese Lösungen sind aber noch nicht näher untersucht worden. Ge-Tetraacetat ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und wird zu Essigsäure und Germaniumsäure hydrolysiert.

Zinntetrahalogenide (Zinntetraacetat). Die Einwirkung von SnCl_4 auf Acetanhydrid ist schon von *Friedel* und *Ladenburg*⁹⁾, *A. Bertrand*⁶⁾ sowie von *H. Meerwein*¹²⁾ und *H. Aron*¹³⁾ untersucht worden. Sie finden Acetylchlorid bzw. eine Molekelverbindung der Zusammensetzung $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, während die Existenz des angenommenen gemischten Säureanhydrids bzw. Zinntetraacetates experimentell und präparativ nicht bestätigt werden konnte. Da bei der Einwirkung von SnCl_4 auf Essigsäureanhydrid neben der solvolytischen Umsetzung auch Reaktionen anderer Art zwischen SnCl_4 und Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Umfange stattfinden, benutzten wir zur Untersuchung der reinen Solvolysevorgänge SnBr_4 und SnJ_4 , deren Auflösungen in Acetanhydrid sich als länger haltbar erwiesen. Das Solvolysegleichgewicht wurde dabei durch Ausfällung des Acetylhalogenids als Thallium(I)-Halogenid ganz nach der Seite des Zinntetraacetats verschoben.

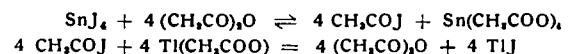


Bild 2 zeigt die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration einer vorgelegten Thalliumacetat-Lösung (30 mg/25 cm³ Acetanhydrid) mittels einer Auflösung von SnJ_4 in Acetanhydrid. Die Leitfähigkeit der Thalliumacetat-Lösung nimmt infolge der Ausfällung von TiJ und der Bildung von Acetanhydrid sowie von kaum leitendem Zinntetraacetat bis zum Molverhältnis 4 $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})$:1 SnJ_4 ab. Bei Zugabe eines Überschusses an SnJ_4 steigt das Leitvermögen wieder stark an, was durch die Bildung einer löslichen, leitenden Komplexverbindung zwischen TiJ und Zinntetrajodid oder einer Doppelverbindung zwischen Zinntetraacetat und Zinntetrajodid, etwa der Zusammensetzung $\text{SnJ}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, bedingt sein kann. In völlig gleicher Weise wie das SnJ_4 verhält sich SnBr_4 dem Essigsäureanhydrid gegenüber.

Wie beim Germaniumacetat wurde auch die Existenz des Zinntetraacetats auf präparativem Wege sichergestellt. In der für die Darstellung von Germaniumtetraacetat angegebenen Apparatur, wurde eine Suspension von 16,8 g Thallium(I)-acetat in 100 cm³ Acetanhydrid unter dauerndem starkem Rühren portionsweise mit

¹³⁾ H. Aron, Diss. Berlin 1903.

⁷⁾ H. Ritter, Liebigs Ann. Chem. 85, 208 [1855].

⁸⁾ A. Bertrand, Bull. Soc. chim. France (2) 33, 252 [1880].

⁹⁾ C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 145, 174 [1868]. H. Meerwein u. H. Maier-Huser, J. prakt. Chem. 134, 51 [1932].

¹⁰⁾ C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 145, 174 [1868].

¹¹⁾ Bechamp, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 40, 946 [1855]. A. van Druten, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 312 [1929].

¹²⁾ H. Meerwein u. H. Maier-Huser, J. prakt. Chem. 134, 51 [1932].

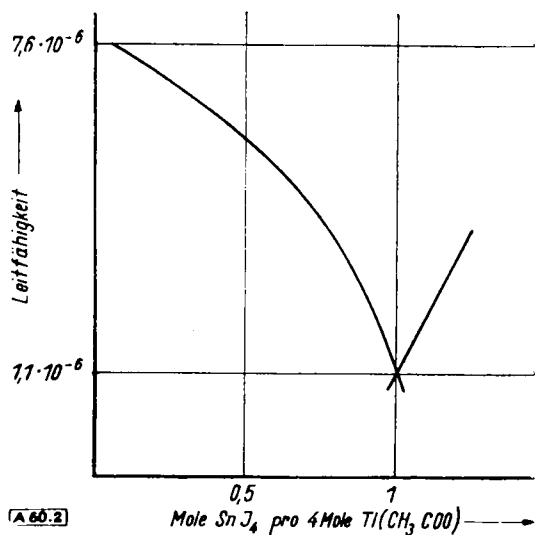


Bild 2
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer Tl-Acetat-Lösung beim Zusatz von SnJ₄

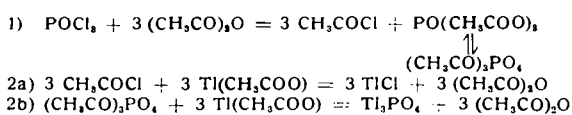
insgesamt 10 g SnJ₄ versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion ließ sich an der Bildung des schwerlöslichen, gelben TlJ erkennen. Das Reaktionsgemisch wurde dann 1½ Stunden bei 80° und ½ Stunde bei Zimmertemperatur kräftig gerührt, vom ausgeschiedenen TlJ unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und das Filtrat im Vacuum bei 20 mm auf ungefähr 50 cm³ eingengt. Beim Erkalten schied sich das Zinntetraacetat in weißen Nadeln aus. Das beim Abfiltrieren des Zinntetraacetates gelborange gefärbte Filtrat ergab beim weiteren Einengen nochmals Zinntetraacetat. Im letzten Falle waren jedoch die Krystalle schwach gelb gefärbt. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Beide Produkte hatten nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vacuum den gleichen Schmelzpunkt von 253° C.

Gef. 33,93% Sn (als SnO ₂)	Ber. 33,4% Sn
Gef. 67,1 % Acetat	Ber. 66,6% Acetat

Das Zinntetraacetat gleicht in seinen chemischen Eigenschaften und seiner Löslichkeit in Bezug auf organische Solventien dem Germaniumtetraacetat.

Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid. Die Einwirkung von Acetanhydrid auf PCI₅⁷⁾ führt in einer Solvolysereaktion zur Bildung von Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid, das in Acetanhydrid stabil sein und darüber hinaus nicht weiter solvolysiert werden soll. Das entspricht aber nur teilweise den Tatsachen. Wir haben Auflösungen von Phosphoroxychlorid in Acetanhydrid unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Dabei wurde festgestellt, wie die Kurve I des Bildes 3 erkennen läßt, daß die spezifische Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration bis 0,1 m zunimmt, wenn auch die Zunahme außerordentlich gering ist. Ferner wurde beobachtet, daß das Leitvermögen einer 0,1 m Phosphoroxychlorid-Lösung nicht unerheblich zunimmt und innerhalb von 8 Stunden auf den etwa vierfachen Betrag ansteigt, wie aus dem Verlauf der Kurve II in Bild 3 ersichtlich ist. Parallel mit der Leitfähigkeitszunahme erfolgt eine Gelbfärbung der Lösung, so daß allem Anschein nach die allmählich vor sich gehende Einwirkung von POCl₃ auf Acetanhydrid von anderer als solvolytischer Art ist.

Einen gewissen Einblick in die Verhältnisse, wie sie in POCl₃-Lösungen vorliegen, gaben Fällungen mit verschiedenen Mengen Thallium(I)-Acetat.



Bei der Zugabe von 1 Mol POCl₃ zu 3 Mol oder 6 Mol Tl(CH₃COO) war im abfiltrierten Niederschlag das Verhältnis TlCl : Ti₃PO₄ in jedem der beiden Fälle 3 : 1. Es erfolgt also nicht zuerst Fällung des gesamten Acetylchlorids als TlCl und Bildung von löslichem Phosphoroxytriacetat gemäß 1), sondern gleichmäßige Bildung

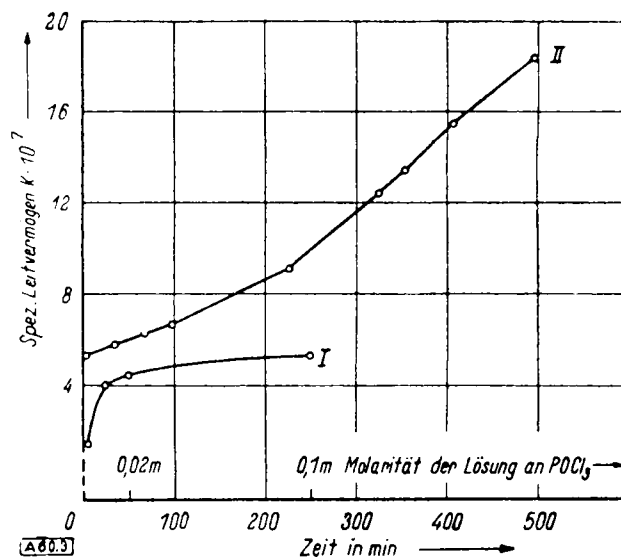
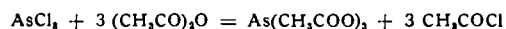


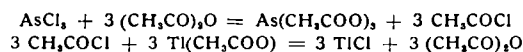
Bild 3
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer POCl₃-Lösung in Abhängigkeit von Konzentration und Zeit

von unlöslichem TlCl und Ti₃PO₄ gemäß 2a) und 2b). Das POCl₃ liegt also beim Molverhältnis von Tl-Acetat zu POCl₃ wie 3 : 1 im Überschuß vor, was sich auch durch Gelbfärbung der Lösung bemerkbar macht. Diese Verfärbung der Acetanhydrid-Lösung konnte beim Molverhältnis von Tl-Acetat zu POCl₃ wie 6 : 1 nicht mehr beobachtet werden.

Arsenrichlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid. Auch AsCl₃ ist in Acetanhydrid weitgehend der Solvolyse unterworfen. Löst man nämlich AsCl₃ oder auch ein Gemisch aus 1 Mol Arsenriacetat¹⁴⁾ und 3 Mol CH₃COCl in Acetanhydrid, erwärmt zum Sieden und destilliert, so findet man im Destillat etwa 35% des As als AsCl₃ und die verbleibenden 65% des As hauptsächlich als Arsenriacetat im Rückstand. Neben der Solvolysereaktion finden aber auch zwischen Acetanhydrid, Arsenriacetat und AsCl₃, namentlich beim Erhitzen, Nebenreaktionen statt, da die bei der Destillation der Ansätze verbleibenden Rückstände sowie die darüberstehenden Lösungen blau gefärbt sind.



Auch im Falle des AsCl₃ kann das Solvolysegleichgewicht durch Zugabe von Thallium (I)-acetat vollständig nach der rechten Seite hin verschoben werden, wobei sich neben schwerlöslichem TlCl das Arsenriacetat in quantitativer Ausbeute bildet.



Der Kurvenverlauf, der bei der konduktometrischen Titration einer Auflösung von Thalliumacetat in Acetanhydrid mittels AsCl₃, ebenfalls in Acetanhydrid gelöst, bei 45° C erhalten wurde, ist praktisch identisch mit dem von Bild 1 und weist in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Reaktionsschema beim Molverhältnis von AsCl₃ zu Thalliumacetat wie 1 : 3 einen deutlichen Knickpunkt auf.

Interessant ist, daß nur im Falle des AsCl₃ und auch nur in der Wärme Solvolyse mit dem reinen Lösungsmittel eintritt, während das SbCl₃ und BiCl₃ auch bei längerem Kochen mit Acetanhydrid keine Reaktion zeigen. Erst durch Zusatz von Thallium(I)-acetat konnte auch im Falle des SbCl₃ und BiCl₃, wie konduktometrische Titrations zeigen, eine vollständige Solvolyse erzielt werden.

Zusammenfassung

Es wurden von uns an einer Reihe von Salzen und Säurechloriden die Solvolysereaktionen in Acetanhydrid untersucht, wobei wir mit der Untersuchung der Carbonate begannen. Der dabei entstehende basenanaloge Stoff, das Metallacetat, und die sich intermediär bildende, unbeständige, säurenanaloge Verbindung, das Acetylcyanat, wurden bewiesen. In ähnlichen Untersuchungen wurde die Bildung der entsprechenden Solvolyseprodukte bei den Sulfiten, Sulfiden, Nitriten, Halogeniden, Formiaten und Aziden weitgehend sichergestellt.

¹⁴⁾ A. Pictet u. A. Bon, Bull. Soc. chim. France (3), 33, 1141 [1905].

Das in der Literatur beschriebene Verhalten der Säurechloride in Acetanhydrid, wonach diese Stoffklasse in der Lage ist, mit Acetanhydrid Acetylchlorid zu bilden, wurde von uns unter dem Gesichtswinkel der Solvolyse weiter eingehend untersucht. Die Säurechloride der vierten Gruppe des periodischen Systems, SiCl_4 , GeCl_4 und SnCl_4 reagieren unter Bildung von Acetylchlorid und der jeweiligen Tetraacetate. Auf diese Weise konnten von uns zwei in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungen, das Germanium- und Zinn-tetraacetat, dargestellt werden. Die Solvolyse von POCl_3 führt unter Zugabe

von Thallium(I)-acetat zu Tl_3PO_4 . Von AsCl_3 , SbCl_3 und BiCl_3 reagiert nur das erstere mit Acetanhydrid, während beim SbCl_3 und BiCl_3 durch Thallium(I)-acetat Solvolyse erfolgte. Neben der Tatsache, daß auch das Essigsäureanhydrid auf Grund der Solvolysereaktionen in die Reihe der nichtwäßrigen aber wasserähnlichen Lösungsmittel eingezogen werden kann, zeigen die durchgeführten Versuche, daß gerade zielbewußt angesetzte und zweckentsprechend durchgeführte Solvolysereaktionen für die präparative Chemie von besonderer Bedeutung sein können. Eingeg. 1. Juni 1947. [A 60].

Über die elektrochemische Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen

Beiträge zur Chemie des Schwefels, VI. Mitteilung¹⁾

Von FRANZ FEHÉR und ELISABETH HEUER aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Einleitung und Problemstellung

Zur präparativen Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen gibt es grundsätzlich folgende Möglichkeiten:

- 1) Die Synthese aus den Elementen entsprechend der Gleichung:

$$\text{H}_2 + x \text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_x$$
- 2) Die Synthese aus Schwefelwasserstoff und Schwefel:

$$\text{H}_2\text{S} + (x-1)\text{S} \longrightarrow \text{H}_2\text{S}_x$$
- 3) Die Darstellung aus Derivaten, z. B.
 - a) durch Zersetzung anorganischer oder organischer Salze mit Säure;
 - b) durch Verseifung der Alkylpolysulfide
- 4) Die Darstellung durch Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoffverbindungen oder durch Oxydation von Schwefelwasserstoff
 - a) auf chemischem Wege
 - b) auf elektrochemischem Wege.

Von diesen möglichen Darstellungsmethoden hat bisher nur eine präparative Bedeutung erlangt, nämlich die Umsetzung von Alkali- bzw. Erdalkalipolysulfiden mit Salzsäure. Bei einigen anderen wurde die Bildung geringer Mengen von Wasserstoffpolysulfiden beobachtet²⁾, während die meisten überhaupt noch nicht näher untersucht worden sind. Bei der Zersetzung von Natriumpolysulfid durch Säure entsteht ein sog. „Rohöl“ oder „rohes Wasserstoffpersulfid“, ein Gemisch mehrerer Polyschwefelwasserstoffe (H_2S_4 , H_2S_6 , H_2S_8), aus welchem durch Destillation oder Krackung die einzelnen reinen Verbindungen gewonnen werden können³⁾. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß zur Erzielung guter Ausbeuten an Wasserstoffpolysulfid ein unverhältnismäßig großer Säure-Überschuß erforderlich ist⁴⁾. Es lag deshalb nahe, die Polyschwefelwasserstoffe auf einem anderen, direkteren Wege darzustellen. Außerdem war zu erwarten, daß durch derartige präparative Untersuchungen unsere Kenntnisse über den genetischen Zusammenhang der Wasserstoffpolysulfide mit anderen Schwefelverbindungen sowie über die chemische Reaktionsfähigkeit und die Konstitution der einzelnen Vertreter dieser Körperklasse erweitert werden könnten.

Für die Synthese der Polyschwefelwasserstoffe aus den Elementen oder aus Schwefelwasserstoff und Schwefel ist zunächst die Kenntnis der energetischen Verhältnisse dieser Verbindungen erforderlich. Es wurden deshalb auf Grund kalorimetrischer Messungen die Bildungswärmen für H_2S_2 , H_2S_3 und H_2S_4 bestimmt und mit Hilfe thermodynamisch-statistischer Rechnungen aus spektroskopischen Daten die Gleichgewichtskonstanten der beiden oben angedeuteten Reaktionen für H_2S_2 berechnet⁵⁾:

T (°K)	$K_{p_1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_2}}{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{S}_2}}$	α_1 (%) (für p = 1)	$K_{p_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_2}}{p_{\text{H}_2\text{S}} \cdot p_{\text{S}_2}^{1/2}}$	α_2 (%) (für p = 1)
298,1	$1,22 \cdot 10^{14}$	$9,05 \cdot 10^{-6}$	$1,68 \cdot 10^1$	17,45
400	$1,23 \cdot 10^9$	$2,87 \cdot 10^{-3}$	1,09	20,78
600	$1,41 \cdot 10^4$	0,84	$7,84 \cdot 10^{-2}$	95,73
800	$4,73 \cdot 10^1$	14,4	$2,23 \cdot 10^{-1}$	98,61
1000	1,55	62,7	$1,09 \cdot 10^{-1}$	99,13
1200	0,16	92,7	$7,08 \cdot 10^{-2}$	
1500	$1,80 \cdot 10^{-2}$	99,1	$4,62 \cdot 10^{-2}$	

Tabelle 1

- ¹⁾ I. Mittellg. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 844 [1941]; II. bis V. Mittellg. Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- ²⁾ A. W. Hofmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 1, 81 [1868]; O. v. Deines, Z. anorg. allg. Chem. 177, 13, 124 [1928]; Kolloid-Z. 62, 145 [1933]; Liebigs Ann. Chem. 440, 213 [1924].
- ³⁾ J. Bloch u. F. Höhn, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 1961, 1971, 1975 [1908]; F. Fehér u. M. Baudler, II., III., IV. Mittellg.
- ⁴⁾ Zur Herstellung von 150 cm³ Rohöl braucht man 4 l halbkonzentrierte Salzsäure.
- ⁵⁾ Die ausführliche Beschreibung unserer kalorimetrischen Messungen und thermodynamisch-statistischen Berechnungen erscheint demnächst in der Z. anorg. allg. Chem.

α_1 und α_2 sind die Dissoziationsgrade bei dem Gesamtdruck p = 1 Atm. Wie man erkennt, ist eine Synthese des Wasserstoffdisulfids (und entsprechend vermutlich auch der anderen Polyschwefelwasserstoffe) thermodynamisch bei geeigneten Bedingungen durchaus möglich.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen diese Daten noch nicht vor, und es wurde deshalb zunächst die Darstellung der Polyschwefelwasserstoffe auf chemischem Wege versucht. Da diese Verbindungen einmal Oxydationsprodukte des Schwefelwasserstoffes, zum anderen Reduktionsprodukte des Schwefels und der Schwefelsauerstoffverbindungen sind, gibt es theoretisch eine sehr große Zahl von Möglichkeiten ihrer Darstellung.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst unsere elektrochemischen Versuche beschrieben werden. Wir beschäftigten uns hierbei vor allem mit der kathodischen Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoff-Verbindungen, wobei wir uns bei letzteren vorläufig auf die schweflige Säure beschränkten.

Anlässlich von Versuchen zur Herstellung von kolloidem Schwefel unter Verwendung einer teilweise mit Schwefel belegten Platin-kathode und destilliertem Wasser als Elektrolyten beobachteten Müller und Nowakowski⁶⁾ die Bildung von Schwefelwasserstoff. Fischer⁷⁾ stellte Schwefelwasserstoff direkt durch Reduktion von Schwefel dar, indem er eine saure Lösung mit einer Schwefel-Kathode elektrolysierte. Polyschwefelwasserstoff-Bildung wurde von beiden Autoren nicht beobachtet. Es war nun zu klären, ob diese unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht stattfindet oder ob die Wasserstoffpolysulfide nur als Zwischenprodukte gebildet werden, die im weiteren Verlauf der Elektrolyse wieder zerfallen, unter anderen Bedingungen aber u. U. stabilisiert werden können. Diese Vermutung lag bei den Versuchen von Müller und Nowakowski außerordentlich nahe, da Polyschwefelwasserstoffe in reinem Wasser rasch in kolloid verteilten Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallen. Wir wiederholten deshalb diese Versuche.

Die Elektrolyse von wäßriger schwefliger Säure ist zur Herstellung von Hypodisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) und elementarem Schwefel schon häufig durchgeführt und beschrieben worden⁸⁾. Keiner der Autoren beobachtete jedoch das Auftreten von Polyschwefelwasserstoffen oder diskutierte die Möglichkeit ihrer Bildung. Dies mag daran liegen, daß die Versuche z. T. in mäßig saurer Lösung durchgeführt wurden, in welcher sich u. U. gebildete Wasserstoffpolysulfide rasch wieder zersetzen. Andererseits müssen unter den Versuchsbedingungen einiger Autoren nach unseren jetzigen Erfahrungen sicher Polyschwefelwasserstoffe – wenn auch in geringer Menge – gebildet worden sein, die aber als solche nicht erkannt wurden.

Durchführung der Versuche

Die Wiederholung der Versuche von Müller und Nowakowski zur kathodischen Reduktion von elementarem Schwefel wurde in einem gewöhnlichen Elektrolysiertrog durchgeführt.

Als Kathode wurde ein mit Schwefel überzogenes Platinblech (42×42 mm) verwendet; die Anode bestand aus Platinblech gleichen Formats. Der Abstand betrug 5 cm. Es wurde eine Gleichspannung von 220 Volt benutzt und als Elektrolyt destilliertes

- ⁶⁾ E. Müller u. R. Nowakowski, Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 3781 [1905]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 932 [1905].
- ⁷⁾ P. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 285 [1925].
- ⁸⁾ A. R. Frank, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 450 [1904]; Eibs u. Becker, ebenda 10, 360 [1904]; K. Jellinek, ebenda 17, 157 [1911]; Fischer u. Delmarcel, Bull. Soc. chim. Belgique 24, 236 [1910]; S. R. Carter u. F. James, J. chem. Soc. [London] 125, 2231 [1924]; S. R. Carter, J. Soc. Chem. Ind. 45 T 207; Kunin, Poštinkov, Derbenewa, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.), 11, 776 [1938].