

186. Lothar Birckenbach und Eberhard Büchner: Über den festen und flüssigen Rhodanwasserstoff*).

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]
(Eingegangen am 25. September 1940.)

Bisherige Versuche: Das Ziel, festen und flüssigen Rhodanwasserstoff rein und präparativ-gesichert darzustellen, hat sich bisher, wie nahe ihm auch immer einzelne Versuche gekommen sein mochten, nicht erreichen lassen. Das gilt von den ersten dahin gerichteten Bemühungen von Wöhler¹⁾ und Liebig²⁾, den folgenden von Hermes³⁾, Joannis⁴⁾, Klason⁵⁾, Mathews⁶⁾ und anderen⁷⁾ bis zu den neueren Arbeiten von Palazzo und Scelsi⁸⁾ und für die in diesem Betracht aufschlußreichste von Rück und Steinmetz⁹⁾. Unsere Kenntnisse dieser im festen und flüssigen Aggregatzustand besonders zersetzlichen Verbindung müssen daher als recht ungenügend bezeichnet werden, was nicht verwunderlich ist, da sich fester Rhodanwasserstoff bisher nur in der geringen Menge von höchstens 0.25 g und dabei doch niemals als einheitliches Produkt aus der Dampfphase hat gewinnen lassen, wie schon daraus erkennbar ist, daß wohl aus gasförmigem Rhodanwasserstoff ein rein weißes Silberrhodanid erhalten werden konnte, nicht mehr aber aus dem kondensierten Produkt. Und um den flüssigen Rhodanwasserstoff ist es so bestellt, daß er wohl vorübergehend wahrgenommen, aber niemals dargestellt wurde, so von Wöhler (l. c.) „als wasserhelle Flüssigkeit in ätherartigen Streifen herunterlaufend, die sehr bald gelb wurde und zu einer pommeranzengelben Materie erstarrte“.

Alle Autoren gingen gemeinhin von Rhodaniden des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Bariums, Bleis oder Quecksilbers aus, auf die sie unter sehr verschiedenen Bedingungen verdünnte, konzentrierte und gasförmige Säuren einwirken ließen, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nur Rück und Steinmetz gingen anders vor, indem sie feste Rhodanide mit festem Kaliumbisulfat behandelten, „das in diesem Falle eine gewissermaßen wasserfrei verdünnte Schwefelsäure darstellte“. Sie nahmen die Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur in einer geschlossenen, evakuierbaren Apparatur vor (20—40 mm), die es ermöglichte, das feingepulverte Kaliumbisulfat aus einem Vorratsbehälter geregelt auf Kaliumrhodanid herabfallen zu lassen, des weiteren die Salze zu verrühren, den entwickelten Rhodanwasserstoff durch einströmenden Wasserstoff herauszuspülen, ihn über Phosphorpentoxyd zu trocknen und in einem auf —30° bis —40° gekühlten Gefäß zu verdichten. Aus 10 g Kaliumrhodanid und etwa 15 g Kaliumbisulfat wurde 1 g reines Rhodanwasserstoff-Gas erhalten, das sich als ziemlich beständig erwies; bei Darstellung des festen Rhodanwasserstoffes mußte man sich mit Ausbeuten von bestenfalls 0.25 g begnügen. Die Autoren

*) Zugleich XXXV. Mitteil. zur Kenntnis der Pseudohalogene.

¹⁾ Gilb. Ann. Physik **69**, 272 [1821].

²⁾ Pogg. Ann. **34**, 576 [1835].

³⁾ Journ. prakt. Chem. [1] **97**, 468 [1866].

⁴⁾ Ann. Chim. Physique [5] **26**, 539 [1882].

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 400 [1887]; **36**, 57 [1887].

⁶⁾ Journ. phys. Chem. **9**, 641 [1905].

⁷⁾ B. **40**, 2166 [1907].

⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **38**, 659 [1908].

⁹⁾ Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **77**, 51 [1912].

beschreiben den aus dem Gase unmittelbar kondensierten festen Rhodanwasserstoff als eine weiße, meist aber gelbliche krystallinische Masse, die bei etwa $-15^{\circ} \frac{1}{2}$ Stde. haltbar ist, sich bei Zimmertemperatur zuerst gelb färbt, hierauf zu einer orangefarbigem, sirupösen Masse zerfließt, die zähflüssiger wird und sich dann spontan unter Gasentwicklung zersetzt, wobei ein fester orangeroter Stoff hinterbleibt. Das kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht des festen Rhodanwasserstoffes in Benzol und Nitrobenzol wurde im Mittel etwa um das $1\frac{1}{2}$ -fache größer gefunden als der für den monomolekularen Stoff errechnete Wert, was auf die Gegenwart von Substanzen höherer Molekülgröße zurückgeführt wurde. Führen wir noch an, daß von anderer Seite⁷⁾ der Schmelzpunkt des festen Rhodanwasserstoffes mit etwa $+5^{\circ}$ angegeben wurde, so sind in großer Linie die Beobachtungen über den festen Rhodanwasserstoff aus der Literatur mitgeteilt. — Wir werden sehen, wie unvollständig und wenig zutreffend diese Angaben sind.

Darstellungsverfahren: Voraussetzung für die Gewinnung von reinem Rhodanwasserstoff durch Einwirkung von Säure auf reine Rhodanide ist: 1. die Verwendung einer der Rhodanwasserstoffsäure — sie zählt zu den stärksten Säuren¹⁰⁾ — annähernd gleich starken Säure. 2. Diese Säure darf Rhodanwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzen, wie die konz. Schwefelsäure oder mit ihm reagieren, wie es beispielsweise bei der Cyansäure¹¹⁾ und bei Salpetersäure¹²⁾ nachgewiesen ist. 3. Bei der Wasserempfindlichkeit des kondensierten Rhodanwasserstoffes — im Gegensatz zu der weit beständigeren Gasform — muß vor der Verdichtung alles Wasser beseitigt sein, weil sonst konzentrierte, zersetzliche Rhodanwasserstofflösungen zur Kondensation kommen, die beim Anwärmen sofort nach: $3\text{HSCN} = \text{HCN} + \text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3$ zerfallen¹³⁾. 4. Der gebildete feuchte Rhodanwasserstoff-Dampf muß fortlaufend mit größter Beschleunigung aus dem Gebiet örtlicher Konzentration herausgeführt und getrocknet werden.

Hoffnungsvoll in bezug auf Umsetzungsfähigkeit und Ausbeute ließ sich anfänglich die Reaktion: Alkalirhodanid + Chlorwasserstoff an. Aber es konnte ein Präparat, vollständig frei von Chlorwasserstoff und Thiocarbamidsäure-chlorid, trotz aller Abwandlung nicht erhalten werden; von einer Schilderung nehmen wir Abstand. Nach weiteren, wenig befriedigenden Versuchen mit den anderen noch in Betracht kommenden Säuren, auch mit Fluorwasserstoff, wobei ein Thiocarbamidsäure-fluorid beobachtet wurde, beschritten wir den Weg von Rück und Steinmetz — allerdings

¹⁰⁾ W. Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 303 [1885].

¹¹⁾ Birckenbach u. Kraus, B. **71**, 1492 [1938]; in der Zwischenzeit konnte übrigens festgestellt werden, daß Rhodanwasserstoff mit Cyansäure auch ohne Zugabe eines Lösungsmittels zu Carbamidsäure-rhodanid reagiert.

¹²⁾ Eine nähere Untersuchung der dabei auftretenden purpurroten Verbindung scheiterte an ihrer Explosivität. Wir vermuten, daß es sich um ein Thiocarbamid-

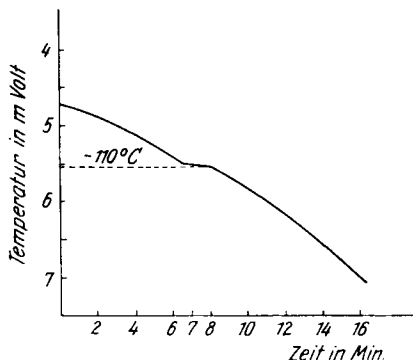
säure-nitrat $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$ handelte.

¹³⁾ Klason, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 404 [1887]; **36**, 57 [1887]; **38**, 368 [1888]; Battegay u. Hégazi, Helv. chim. Acta **16**, 999 [1933]; während sich verd. wäßrige Rhodanwasserstofflösungen einige Zeit halten, zersetzen sich konzentrierte rasch nach oben angegebener Gleichung. Bei Gegenwart von Mineralsäure verläuft die Zersetzung in komplizierter Weise, wobei außer Blausäure auch Schwefelwasserstoff, Kohlenoxysulfid und Ammoniak entstehen.

unter wesentlicher Abänderung des Verfahrens — und gingen von der in schonender Weise verlaufenden Reaktion Kaliumbisulfat + Kaliumrhodanid aus.

Ergebnis: Durch Kondensation des so entwickelten Rhodanwasserstoff-Dampfes mittels flüssiger Luft wurde schneeweißer, emailleartig-glänzender fester Rhodanwasserstoff gewonnen. Bei Wegnahme der flüssigen Luft vom Kondensationsgefäß kam er im Vak. zum Schmelzen, und zwar bei -110° . Das ist der tatsächliche Schmelzpunkt des festen Rhodanwasserstoffes und nicht der Wert $+50^{\circ}$ ⁷⁾, der in die Literatur Eingang gefunden hat. Es wurde beim vorsichtigen Anwärmen eine vollkommen farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit erhalten, die durch Kühlung mit flüssiger Luft wieder bei -110° zu rein weißem Rhodanwasserstoff erstarrte, der erneut farblos schmolz, vorausgesetzt, daß beim Anwärmen die Temperatur -100° nicht wesentlich überschritten worden war. Auch der Erstarrungspunkt — durch Abkühlungskurven ermittelt (Abbild. 1) — wurde zu -110° gefunden.

Bei weiterer langsamer Erwärmung des flüssigen Rhodanwasserstoffes im Vak. bildeten sich gegen -90° einzelne weiße Krystallwarzen aus, worauf die ganze Flüssigkeit trübe wurde und etwa zwischen -90° und -85° zu einer weißen, mehlartigen, aber deutlich krystallinischen Masse erstarrte, die sich schon im Aussehen mit der vorgenannten, bei -180° erhaltenen nicht identisch zeigte; es war Polymerisation eingetreten. In einzelnen Fällen allerdings gelang es mit geringen Mengen (2—3g), bei sorgsamstem Anwärmen und Vermeiden jeder Erschütterung, Rhodanwasserstoff bis auf -50° und darüber flüssig zu erhalten, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen eingangs genannter Forscher. Zumeist aber änderte sich schnell im Gebiet von -55° bis -50° diese Form des festen weißen Rhodanwasserstoffes, deutlich erkennbar schon an der Färbung der Substanz, die sich (im Vak.) zunehmend von Elfenbeingelb nach Hellgelb vertiefte auf der Temperaturstrecke bis gegen 0° .

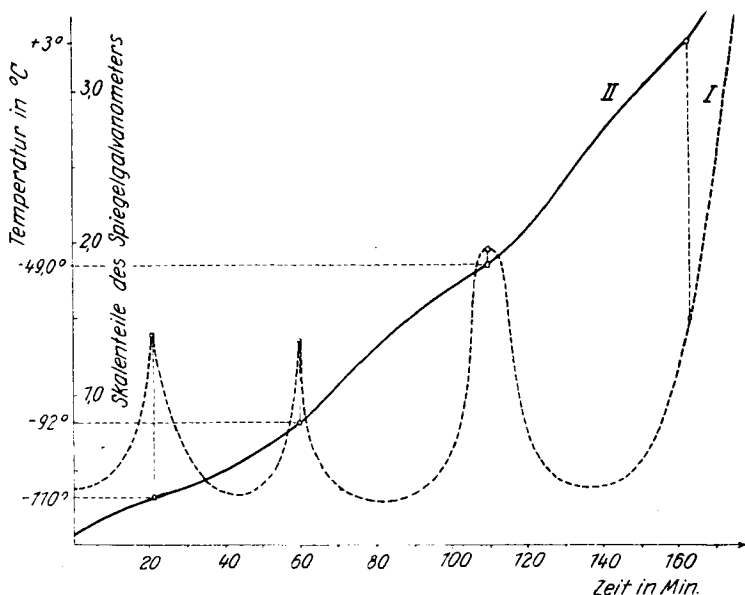


Abbild. 1. Abkühlungskurve.

Depolymerisation: Sorgte man bei diesem Gang der langsamen Erwärmung immer wieder für ein gutes Vakuum, so blieb schließlich ein einheitlich aussehendes hellgelbes, bei gewöhnlicher Temperatur — im Vak. — tagelang beständiges Polymerisationsprodukt des Rhodanwasserstoffes. Dieses ließ sich im Hochvakuum — wenn die Ausgangsmenge nicht zu groß war, ziemlich vollständig — depolymerisieren; der verdampfende Rhodanwasserstoff wurde durch flüssige Luft wieder zu der bereits gekennzeichneten schneeweißen Masse kondensiert. Während der Destillation kühlte sich das hellgelbe Polymerisationsprodukt so stark ab, daß man den Fortgang der Depolymerisation vorsichtig mit heißem Wasser unterstützen mußte. Diese Beobachtung, zusammen mit dem Ergebnis aus der Analyse — Molekulargewichts-Bestimmungen scheiterten —, rückt das hellgelbe Polymerisationsprodukt des Rhodanwasserstoffes in Analogie zur Cyanursäure, und man

wird mit der Annahme nicht fehlgehen, daß wie dort so auch hier eine trimolekulare Form vorliegt, die man als „Rhodanursäure“ bezeichnen könnte. Ein wesentlicher Unterschied macht sich allerdings im Vergleich mit der Beständigkeit geltend, denn das Polymerisationsprodukt des Rhodanwasserstoffes ist sehr unbeständig und polymerisiert sich weiter, wovon alsbald die Rede sein wird.

Da sich weiterhin zeigte, daß alle diese Formen des polymerisierten festen Rhodanwasserstoffes, wofern sie im Vak. verblieben, in gleicher Weise depolymerisiert werden können, ist gemeinhin eine Rektifikation des Rhodanwasserstoffes möglich geworden und ein Weg geöffnet zur Herstellung der vollkommen reinen, bisher nicht zugänglichen Verbindung, dessen wir uns für die weitere Untersuchung bedienten. Hierbei gewährte die Depolymerisation aus der „Rhodanursäure“ die beste Ausbeute. Um reine Präparate zu gewinnen, muß der feste Rhodanwasserstoff immer, wie bemerkt, unter Vak. stehen, da alle Formen auch in der Kälte ständig Rhodanwasserstoff-Dampf abgeben („gasen“), der in den wärmeren Teilen der Apparatur Zersetzung erfährt und zu Verunreinigungen Veranlassung gibt. Bei der Rektifikation größerer Substanzmengen aus dem Temperaturgebiet -110° bis etwa -40° mußten diese zum Schutze gegen weitergehende Polymerisation und Zersetzung durch Äther-Kohlensäure auf -50° bis -40° gehalten werden, während das Kondensationsgefäß durch flüssige Luft gekühlt wurde.



Abbild. 2. Wärmeeffekt-Diagramm.

- I. Spiegelgalvanometer-Ausschläge zur Meßzeit.
- II. Temperatur des Kältebades und damit der Substanz bei der gleichen Zeit (s. Versuchsteil).

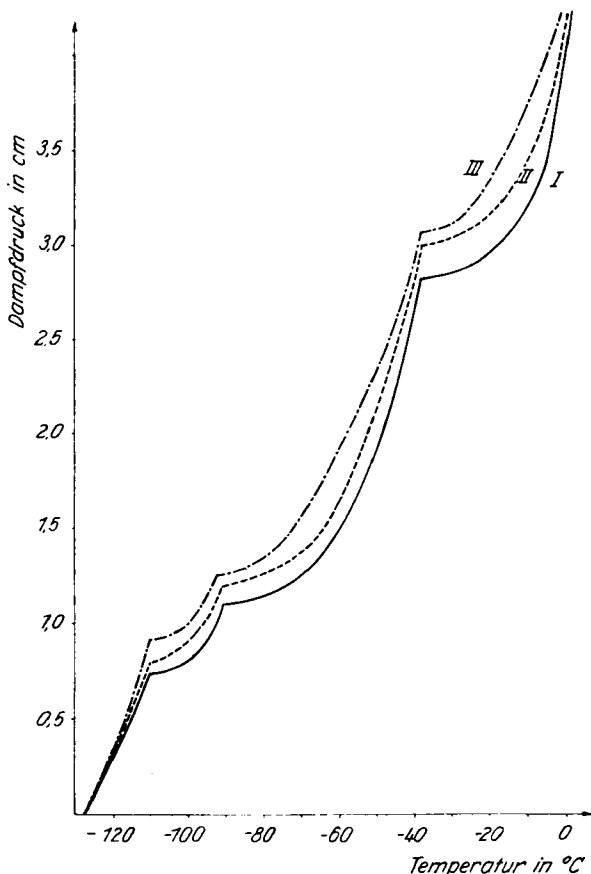
Überließ man die noch gekühlte „Rhodanursäure“ im geschlossenen, mit oder ohne trockne Luft gefüllten Gefäß dem Anwärmen auf Zimmertemperatur ohne weiterhin abzupumpen, so färbte sie sich langsam dunkelbraun bis rot. Sodann begann bei etwa $+3^{\circ}$ eine rasche Umwandlungs-

erscheinung unter erheblicher Wärmeentwicklung, Aufschäumen und breitartigem Zusammenfließen der ganzen Masse, wobei — eine Folge der Polymerisationswärme — eine geringe Zersetzung nebenherging, bei der sich außer gasförmigem Rhodanwasserstoff auch Blausäure und etwas Schwefelwasserstoff bildeten; dieser Gesamtvorgang wurde seither fälschlich als Schmelzpunkt des festen Rhodanwasserstoffes gedeutet. Die begleitende Zersetzungserscheinung kann übrigens durch Kühlung ziemlich weitgehend abgebremsst werden. Wir haben die Überzeugung, daß sich bei etwa $+3^{\circ}$ eine letzte Polymerisation vollzieht, bei der ein Rhodanwasserstoff von 6-facher Molekülgröße zurückbleiben dürfte. In dieser Vermutung bestärkte uns das Ergebnis der Elementaranalyse, die Nichtflüchtigkeit, der allem Anschein nach amorphe Zustand und die Schwerlöslichkeit der Substanz, an der sichere Molekulargewichts-Bestimmungen bisher scheiterten. Zudem findet sich bereits im Chlorrhodan¹⁴⁾ ($C_6N_6S_6Cl_6$) ein unzweideutiges Beispiel für die 6-fache Molekülgröße¹⁵⁾ einer Rhodanverbindung.

Polymerisations- und Konstitutionsproblem: Substanzänderungen sind von Wärmetönungen begleitet. Es galt, beim Rhodanwasserstoff im Gebiet von -140° bis $+3^{\circ}$

(im Vak.) derartiger Umwandlungspunkte habhaft zu werden durch Aufsuchen der Temperaturen, bei denen ein Wärmeeffekt in Erscheinung tritt. Dazu diente ein Nickel-Chromnickel-Thermoelement. Deutlich war der Schmelzpunkt bei -110° zu erkennen (Wärmeeffekt-Diagramm, Abbild. 2).

Ein Wärmeeffekt wurde ferner bei -92° , schwankend zwischen -92° und -89° , gefunden, der der Umwandlung des flüssigen in den fast farblosen schwach elfenbeinfarbenen, festen und recht unbeständigen Rhodanwasserstoff



Abbild. 3. Dampfdruckkurven.

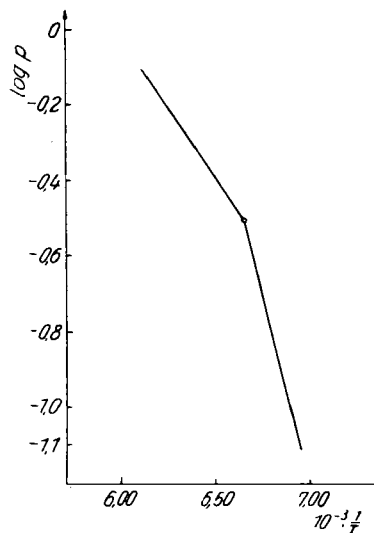
Einwaagen: I. 1.56 g, II. 0.93 g, III. 0.38 g (s. Versuchsteil).

¹⁴⁾ Kaufmann u. Liepe, B. 57, 923 [1924].

¹⁵⁾ Lecher u. Joseph, B. 59, 2603 [1926].

entspricht. Ein weiterer Umwandlungspunkt wurde bei -50° bis -49° gefunden, bei dem sich die elfenbeinfarbige Substanz gelb färbte. Bei 0° trat unter Zersetzungerscheinung, die sich bei $+3^{\circ}$ noch steigerte, eine weitere Umwandlung zu dem braunroten Endprodukt auf.

Gleiche Ergebnisse lieferten die Dampfdruckmessungen. Die Dampfdruckkurve, bei der der Dampfdruck p gegen die C-Temperatur aufgetragen ist, zeigt bei -110° einen deutlichen Knick, in Übereinstimmung mit Abkühlungskurve und Wärmeeffekt-Diagramm. Einen zweiten Knick erkennt man bei -89° und einen weiteren bei -50° , an dem die schwach elfenbeinfarbige Substanz gelb wird. Die Gelbfärbung trat um so schneller auf, je höher man die Temperatur oberhalb -50° wählte (Abbild. 3).



Abbild. 4. Dampfdruck des Rhodanwasserstoffes im Temperaturintervall von -130° bis -110° . $\log p$ aufgetragen gegen $1/T$.

Aus dem Verlauf der Dampfdruckkurve (Abbild. 3) gewinnt man den Eindruck, daß kein einheitliches System vorliegt. Bei ein und demselben Meßrohr-Versuch wurden zwar im Meßbereich unter -100° bei bestimmten Temperaturen immer wieder dieselben dazugehörigen Dampfdruck-Werte beobachtet, und es blieb sich gleich, ob die Messung im Rahmen einer langsamen Temperatur-Erhöhung oder -Erniedrigung vorgenommen wurde.

Oberhalb -100° aber war es bezüglich der Dampfdruck-Werte nicht gleichgültig, ob die Substanz das erstmal erwärmt, abgekühlt oder wiederholt erwärmt wurde. Dieses Verhalten der Substanz bildet eine Stütze für die Annahme, daß unterhalb -100° noch ein einheitlicher Rhodanwasser-

stoff vorliegt, während oberhalb dieser Temperatur sich teilweise eine Zustandsänderung vollzogen hat — sei es Assoziation, chemische Bindung im Sinne eines Dirhodanwasserstoffes $2\text{HNCS} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{N} : \text{CS}$ oder eine tautomere Umwandlung —, die durch nachträgliche Abkühlung nicht mehr vollständig rückgängig gemacht werden kann. Damit stimmen die Werte für die Verdampfungswärme überein, die nach der vereinfachten Clausius-Clapeyron-schen Gleichung berechnet sind. Die Werte von Δ sind für die einzelnen Temperaturintervalle recht verschieden:

Stadium der Messung	Temperatur-Intervall $^{\circ}\text{C}$	Δ in Cal Mol	Δ	Stadium der Messung	Temperatur-Intervall $^{\circ}\text{C}$	Δ in Cal Mol	Δ
Beliebig.	-130 bis -120	8.0	± 0.3	Beliebig.	-120 bis -110	3.7	± 0.2
1. Erwärmung . . .	-110 bis -89	1.1	± 0.2	1. Erwärmung . . .	-89 bis -78	1.5	± 0.3
1. Erwärmung . . .	-78 bis -50	3.8	± 0.3	1. Erwärmung . . .	-50 bis -30	7.1	± 0.1
1. Erwärmung . . .	-30 bis -10	2.9	± 0.3	Abkühlung	-10 bis -35	4.5	± 0.2
Abkühlung	-35 bis -50	6.7	± 0.3	Abkühlung	-50 bis -78	2.6	± 0.1
2. Erwärmung . . .	-78 bis -50	3.4	± 0.3	2. Erwärmung . . .	-50 bis -35	5.8	± 0.4
2. Erwärmung . . .	-35 bis -10	4.4	± 0.4	2. Erwärmung . . .	-10 bis -0	1.7	± 0.2

Aus der Differenz der Verdampfungswärmen in den Temperaturbereichen von -120° bis -110° und von -110° bis -89° ergibt sich die Schmelzwärme des Rhodanwasserstoffes zu 2.6 Cal/Mol (vergl. z. B. Ameisensäure: 2.64 Cal/Mol und Essigsäure: 2.62 Cal/Mol).

Die Abbild. 4 weist auf einen weiteren Umwandlungspunkt des Rhodanwasserstoffes bei -122° hin. Die zugehörige Umwandlungswärme von 4.3 Cal/Mol ist allerdings anomal hoch.

Übrigens wurde bei vielfacher Wiederholung der Dampfdruckmessungen festgestellt, daß die Dampfdruck-Werte oberhalb -100° nicht vollkommen reproduzierbar sind. Im gleichen Stadium der Messung (1. Erwärmung, Abkühlung oder 2. Erwärmung) zeigten verschiedene Meßrohre bei gleicher Temperatur des Kühlbades verschiedene Werte für den Dampfdruck, während fast alle Dampfdruckkurven der 1. Erwärmung (Abbild. 3) die gleichen Knickpunkte bei -110° , bei -89° und bei -50° bis -49° aufwiesen. Hierzu geben wir folgende Erklärung: Trotz aller Sorgfalt ließ sich die Kondensation des Rhodanwasserstoffes in die Meßrohre selten so ausführen, daß die Substanz nur dorthin gelangte, wo das Meßrohr in die flüssige Luft tauchte; zumeist kondensierte sich etwas davon auch an den Wänden. Das angeschmolzene Manometer hingegen befand sich in Umgebung der Zimmertemperatur, wodurch der verd. Rhodanwasserstoff-Dampf unter alle Temperaturen zu stehen kam, von Zimmertemperatur herab bis zur Temperatur des Kühlbades; kurz gesagt, an verschiedenen Stellen des Systems herrschten verschiedene Temperaturen. Dies war wohl auch bei den verwendeten Dampfdruckthermometern nach Stock¹⁶⁾ der Fall. Diese zeigten jedoch die richtige und nur eine bestimmte Temperatur an, da sie mit einem einheitlichen Stoff wie NH_3 , SO_2 und CO_2 gefüllt waren. Bei dem Rhodanwasserstoff liegt aber in verschiedenen, nach der Dampfdruckkurve genau definierten Temperaturintervallen nicht nur eine Substanz vor, sondern mehrere Modifikationen, die sich erheblich durch ihren Dampfdruck unterscheiden. Da es wahrscheinlich ist, daß an wärmeren Stellen der Rohre einmal mehr, ein anderes Mal weniger Substanz an den Wänden haftete, erklärt sich hieraus die Verschiedenheit der Dampfdrucke.

Die Verschiedenheit der Meßwerte kann ferner durch die Anwesenheit geringer Mengen Blausäure verursacht sein, die beim „Gasen“ von Substanzmengen an den wärmeren Stellen des Rohres entstanden sind. Ein Druckunterschied von 0.1 mm Hg entspricht bei den Dimensionen des Systems (etwa 45–50 ccm Inhalt) einer Menge von 0.07 mg Blausäure, die nur den 21000. Teil der Rhodanwasserstoff-Menge (Einwaage: 1.5 g) ausmacht. Es wurden auch größere Druckunterschiede beobachtet. Aus diesem Grunde wurde die Blausäure bei Temperaturen oberhalb -80° (vergl. Versuchsteil) abgepumpt. In diesem Bereich allein gelingt die Abtrennung der Blausäure, die flüchtiger als die in diesem Temperaturintervall vorhandene „Rhodanursäure“ ist. Die nach dem Abpumpen erhaltenen Dampfdruckwerte waren stets niedriger als die der nicht behandelten Meßrohre. Die Kurve I (Abbild. 3) kommt demnach der Dampfdruckkurve des Rhodanwasserstoffes am nächsten.

In dem Ausgangsprodukt Kaliumrhodanid bzw. im Rhodan-Ion liegt nach den Schlüssen, die Langseth, Nielsen und Sørensen¹⁷⁾ aus dem

¹⁶⁾ Ztschr. Elektrochem. **29**, 354 [1923]; s. auch B. **54**, 1124 [1921].

¹⁷⁾ Ztschr. physik. Chem. (B) **27**, 100 [1934].

Raman-Spektrum gezogen haben, die normale Form vor, mit der negativen Ladung am Schwefelatom; auf Grund der daraus berechneten Kraftkonstanten vertraten Linnet und Thompson¹⁸⁾ die Ansicht, daß Mesomerie der beiden möglichen Formen $\diagup S-C \equiv N$ und $S=C \equiv N \diagdown$ vorliegt. Zu dieser Auffassung bekannte sich auch J. Goubeau¹⁹⁾, als er gemeinsam mit O. Gott die Raman-Spektren einer Reihe von Rhodanverbindungen neu und äußerst sorgfältig bestimmte. Über die Struktur des Rhodanwasserstoffes selbst ist fast nichts bekannt; doch glaubte J. Goubeau²⁰⁾ aus den im hiesigen Laboratorium durchgeführten Raman-Untersuchungen des festen Rhodanwasserstoffes bei -50° , die zwar nur einige sehr zweifelhafte Linien ergaben, das Vorliegen einer polymeren Form ableiten zu können. Ehe die Frage der Struktur des flüssigen und der verschiedenen Formen des festen Rhodanwasserstoffes experimentell sicher entschieden ist, hat die Annahme die meiste Berechtigung, daß dem flüssigen Rhodanwasserstoff (-110°) die Struktur $H-NCS$ zukommt, und zwar in Analogie zu der flüssigen Cyansäure bei -50° , für die J. Goubeau durch Raman-Aufnahme die Struktur $H-NCO$ sicherstellte²¹⁾.

Nachdem wir das Molekulargewicht des Rhodanwasserstoff-Dampfes zu 58.8 gegenüber einem Soll von 59.1 gefunden haben, darf angenommen werden, daß der durch flüssige Luft „erstarrte Dampf“ noch monomolekular ist; ob das auch für den flüssigen Rhodanwasserstoff (-110°) noch gilt, sei dahingestellt. Sicher aber ist, daß von da an mit der fortschreitenden Polymerisation das Molekulargewicht stufenweise ansteigt bis zu dem, wie wir glauben, hexameren Produkt bei $+3^\circ$.

Beschreibung der Versuche.

(Mitbearbeitet von Karl Kraus und mit teilweiser Unterstützung von Ernst Kayser.)

Darstellung des festen Rhodanwasserstoffes.

Kaliumrhodanid und Kaliumbilsulfat, beide „zur Analyse-Merck“, wurden aufs feinste gemahlen und standen 3–4 Wochen über Phosphor-pentoxyd im nicht-evakuierten Exsiccator. Sie enthielten trotzdem noch genügend Feuchtigkeit, um beim Zusammentreffen die Reaktion in Gang zu bringen und Rhodanwasserstoff in Freiheit zu setzen.

Als Entwicklungsgefäß für Rhodanwasserstoff (Abbild. 5) diente eine starkwandige Glaskugel A aus Jenaer Hartglas von 2 l Fassungsvermögen, die an beiden Seiten, senkrecht zur Achse und ferner oben, mit insgesamt 3 Normalschliffen Größe 25 (Kern) versehen war²²⁾; auf den Schliff oben, mit Sperrhahn verschließbar, wurde eine Vorrichtung mit Spinddüse S zur Betattung der Salze mit Wasser aufgesetzt; denn ohne Feuchtigkeit reagieren Bisulfat und Rhodansalz bei Zimmertemperatur nicht oder unvollkommen,

¹⁸⁾ Journ. chem. Soc. London **1937**, 1399.

¹⁹⁾ B. **73**, 127 [1940].

²⁰⁾ B. **68**, 912 [1935], u. L. Birckenbach u. H. Kolb, B. **68**, 895 [1935].

²¹⁾ Vergl. hierzu auch die Ansicht von Battegay u. Hégyazy, Helv. chim. Acta **16**, 999 [1934].

²²⁾ Große Schliffe sind für widerstandslose rasche Abführung des Rhodanwasserstoff-Dampfes kaum zu entbehren.

in Bestätigung der von Rück und Steinmetz bereits gemachten Beobachtung. Die Glaskugel wurde in folgender Reihenfolge beschickt, auf die Wert zu legen ist: zuerst mit etwa 250 g Glasperlen von 6—7 mm Durchmesser, dann mit dem nochmals staubfein verriebenen Kaliumrhodanid, im Wechsel mit Perlen. Das Kaliumrhodanid — wir verwendeten davon zu jedem Versuch 1—2 Mol — wurde mit Glasperlen abgedeckt. Darüber wurde geschichtet das ebenfalls staubfein verriebene Kaliumbisulfat in ber. Menge unter wechselweiser Zugabe von Perlen. Dann wurde die Kugel behutsam, um vorzeitige Reaktion der Salze zu verhüten, mit den beiden Schliffstücken — das eine

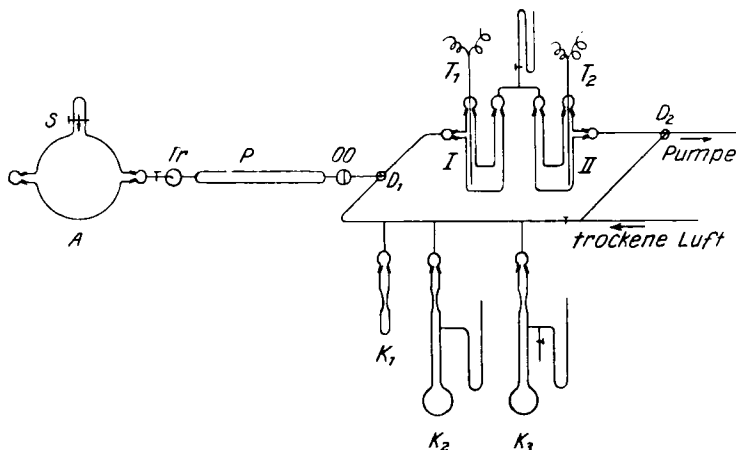


Abb. 5. Versuchsanordnung.

mit Schliffkappe verschlossen — in einen fest-montierten Träger eingehängt und mittels Schliffs — drehbar — über ein Zuleitungsstück Tr von Art der Tropfenfänger an das Trockenrohr P, horizontal liegend, angeschlossen. Das Trockenrohr, 50 cm lang und 5 cm weit, war mit Phosphorpentoxyd zur „Analyse-Merck“ und mit Quarzwollebauschen, Perlen und einigen Glasstäben in wirksamer Anordnung gefüllt und schloß mit Quarzwollebausch und eingeschmolzener Glasfilterplatte (00) ab, um Phosphorpentoxyd-Staub zurückzuhalten. Am Ende des Rohrs war ein Dreiweghahn D_1 mit weiter Bohrung (20 mm) angebracht, der diesen Teil der Apparatur, das Entwicklungs- und Trocken-System für gasförmigen Rhodanwasserstoff, abzuschließen ermöglichte.

Das Kondensationssystem bestand aus zwei nacheinander geschalteten Kondensationsgefäßen I, II, jedes etwa 400 ccm fassend und jedes versehen mit je zwei hochgezogenen Hälsen, die mit Normalschliffen Größe 25 (Hülse) ausgestattet waren und ferner mit je einem Seitentubus mit den gleichen Normalschliffen (Kern). Ein gebogenes Verbindungsrohr mit Innenschliffen, auf das ein Quecksilbermanometer zur Druckverfolgung in der Apparatur aufgesetzt war, verband die beiden Kondensationsgefäße. In die Schliffe der freien Hälse der beiden Gefäße war unter Verwendung der Kernstücke je ein Thermoelement T_1 und T_2 (Eisen-Konstantan) zur Temperaturmessung vakuumdicht eingesetzt. Das eine Kondensationsgefäß (I) wurde mit seinem Seitentubus an das Phosphorpentoxyd-Rohr angeschlossen, das andere (II)

jenseits in gleicher Weise über einen Dreiweghahn D_2 und einen mit Ätzkalk gefüllten Turm an ein Pumpenaggregat. Dieses bestand aus einer zweistufigen Quecksilber-Dampfstrahlpumpe und zwei Kapselpumpen, die im Wechsel liefen, beide von Leybold, nebst einem verkürzten McLeod-Manometer. Es konnte ein Vakuum von weniger als 0.05 mm Hg erzielt und erhalten werden. Der Dreiweghahn D_2 wurde eingefügt, um in die Apparatur nach Bedarf trockne Luft einlassen zu können.

Zu Beginn wurden die Gefäße im Vak. ausgeheizt. Das Kondensationsgefäß (I) wurde mit flüssiger Luft gekühlt, die Vakuumpumpe blieb in Tätigkeit, der Hahn am Trockenrohr geöffnet. Nun wurde die Glaskugel A in dem Schliff, der zum Zuleitungsstück Tr führte²³⁾, etwa 5–10 Min. um ihre Achse gedreht, wodurch die Salze, ähnlich wie in einer Kugelmühle, innig vermischt und durch die Perlen verrieben wurden. Sogleich begann die Entwicklung von Rhodanwasserstoff, verfolgbar am Aufsieden der flüssigen Luft und am Ausschlag des mit dem Thermoelement verbundenen Galvanometers. Die Reaktionsmasse in der Glaskugel kühlte sich ab, Umspülen mit lauwarmem Wasser brachte sie wieder auf Zimmertemperatur. Die Masse nahm anfangs eine rosa Farbe an (Eisenrhodanid) und ging dann in Weiß bis Elfenbeinfarbig über. Diese Farbe soll sich bis zum Schluß der Kondensation erhalten. Auftretende Gelbfärbung kündigt die Zersetzung von Rhodanwasserstoff und die Bildung von Blausäure an. In solchen Fällen wurde die Kondensation unter Verzicht auf bessere Ausbeute nicht fortgesetzt und der Hahn D_1 am Ende des Trockenrohres geschlossen. Bei richtiger Arbeitsweise erhielt sich aber die Elfenbeinfarbe bis $1\frac{1}{2}$ Stunden. Beim Nachlassen der Rhodanwasserstoffentwicklung wurde die Kugel wieder einige Min. gedreht. Erst als derart Rhodanwasserstoff in nennenswerter Menge nicht mehr überging, wurde die Betauungsvorrichtung S in Anspruch genommen, die das Salz beim Öffnen des Sperrhahnes mit Wasserdampf und kleinsten Wassertropfchen besprengte; lebhaftes Drehen der Kugel förderte die Verteilung. Die Wasserzugabe muß sich in engen Grenzen halten; sie beeinflußt Menge und Reinheit des Produktes wesentlich; wir lernten sie so zu führen, daß die Bildung örtlich hoher Konzentrationen von Rhodanwasserstoffsäure vermieden wurde. Abgesehen von ihrer großen Zersetzungsgeschwindigkeit, lassen sich solche Lösungen nicht mehr beschleunigt abpumpen. Im Laufe der Kondensation wurde das Dewar-Gefäß mehrmals etwas erhöht, bis schließlich der ganze bauchige Teil im Bereich der Kühlung war. Die Einrichtung ließ auch gelegentliche Drehung des Phosphorpentoxyd-Rohres P zu, so daß gebildete Kanäle wieder geschlossen oder andererseits Gasstauungen behoben werden konnten. Die Versuche wurden nach 1 bis $1\frac{1}{2}$ Stdn. durch Schließen des Hahnes am Phosphorpentoxyd-Rohr beendet oder schon früher, sobald die Reaktionsmasse in der Kugel gelb zu werden begann, das Phosphorpentoxyd der Erschöpfung entgegenging oder dieses sich an Stauungsstellen stark gelb färbte, als Folge der Zersetzung konz. Rhodanwasserstofflösungen in Gegenwart von Mineralsäure¹³⁾.

Ausbeute: In einer Reihe von Darstellungen wurden aus je 1 Mol Kaliumrhodanid (97 g) und Kaliumbisulfat (136 g) erhalten: 15–20 g, aus je 2 Mol: 35–40 g fester Rhodanwasserstoff. Ziemlich viel unverändertes

²³⁾ Dieser Schliff wurde mit „Apiezon“ oder „Leybold-Fett“ ausreichend geschmiert.

Salz blieb zurück. Indessen sind bessere Ergebnisse von dieser Reaktion wegen der später immer eintretenden Gelbfärbung kaum zu erhoffen.

Molekulargewichts-Bestimmung des Rhodanwasserstoff-Dampfes.

Der Meßkolben, der mit dem festen Rhodanwasserstoff enthaltenden Vorratsgefäß mittels Schliffs und Hahns verbunden war, wurde mehrmals mit Rhodanwasserstoff-Dampf durch Einströmenlassen und Abpumpen ausgespült. Dann ließ man den Rhodanwasserstoff-Dampf bis zu einem bestimmten Druck eintreten. Schließlich wurde der Dampf durch gemessene, auf -10° abgekühlte n_{10} -KOH absorbiert und das Gefäß noch etwa 5 Min. in Kohlensäure-Äther gekühlt.

V: 1.142 l; t: 21° ; p_t : 38.5 mm; p_o : 35.75 mm.

Verbraucht 23.84 ccm n_{10} -KOH, die 0.1409 g CHNS entsprechen.

CHNS. Mol.-Gew. Ber. 59.1. Gef. 58.8.

Quantitative Untersuchung des Kondensates.

Es handelt sich um den Nachweis, daß 1. die aus Rhodanwasserstoff-Dampf erhaltenen Kondensate, 2. die daraus durch Anwärmen gewonnenen Polymerisationsprodukte tatsächlich aus reinem Rhodanwasserstoff bestehen; 3. mußte mittels einer empfindlichen Methode vorhandene Blausäure bestimmt werden.

1) Analyse der farblosen Kondensate: Aus dem Sammelgefäß (-50° , Vak.) wurde Rhodanwasserstoff mittels Destillations-Rechens, im Hochvakuum, in kleine, durch flüssige Luft gekühlte und durch Capillaren mit dem Rechen verbundene Kugeln destilliert (Abbild. 5, K_1); diese wurden abgeschmolzen, gewogen, in gemessene überschüssige n_{10} -KOH gebracht und an der eingeritzten Spitze abgebrochen. Durch Filtration der Lösung und Wägung der Glassplitter ergab sich die Substanzeinwaage. In 100 ccm des auf 250 ccm gebrachten Filtrates wurde der Überschuß an KOH durch n_{10} -HCl zurückgenommen; in weiteren 100 ccm wurde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure der Rhodanwasserstoffgehalt durch Titration nach Volhard bestimmt. Aus zahlreichen Analysen ergaben sich übereinstimmende Resultate.

0.0976 g Subst. verbr. z. Neutralisation 16.46 ccm n_{10} -Lauge und 16.50 ccm n_{10} -AgNO₃.

CHNS. Ber. 16.51 ccm n_{10} -Lauge und 16.51 ccm n_{10} -AgNO₃.

2) Die „Rhodanursäure“, aus dem Erstkondensat über die flüssige Form durch langsames Anwärmenlassen im Vak. erhalten, ist in Äther—Kohlensäure bei Erhaltung des Vakuums beständig. Sie wurde bei -60° depolymerisiert und der entstehende Rhodanwasserstoff mittels Rechens und Schliffen in kleine, gewogene (mit Schliffkappe), durch flüssige Luft gekühlte Kölbchen K_1 (10 ccm Inhalt) hineindestilliert, etwa 0.1 g, was fast 1 Stde. in Anspruch nahm. Die flüssige Luftkühlung wurde dann gegen ein Äther—Kohlensäure-Bad ausgewechselt, wodurch der Rhodanwasserstoff über die flüssige Form nun wieder in die elfenbeinfarbige „Rhodanursäure“ überging. Um diesen Übergang sicherzustellen, ließ man 12 Stdn. bei -78° im Vak. stehen. Nach dem Einlassen von trockener Luft wurden die Kölbchen

abgenommen, mit der Schliffkappe versehen und gewogen. Die Analyse erfolgte wie unter 1) beschrieben.

0.0558 g Sbst.: 9.41 ccm $n_{/10}$ -AgNO₃.

(CHNS)_n. Ber. 9.44 ccm $n_{/10}$ -AgNO₃.

Die Elementaranalyse der „Rhodanursäure“ ließ sich unter Verwendung kleinster, in das Verbrennungsrohr passender Kügelchen in der vorbeschriebenen Weise ausführen. Die gewogenen, eingeritzten Kügelchen wurden im Verbrennungsrohr auf ein dünnes Kupferdrahtnetz gelegt und besonders stark erhitzt. Die Verbrennung dauerte 1½ Stunden. Nach dem Erkalten wurde das leere Kügelchen nebst Spitze zurückgewogen. Aus einer Reihe von Analysen führen wir an:

25.73 mg Sbst.: 19.17 mg CO₂, 4.36 mg H₂O.

(CHNS)_n. Ber. C 20.31, H 1.71. Gef. C 20.32, H 1.90.

Die „Rhodanursäure“ ist nicht in Benzin, jedoch in Äther löslich.

Das rotbraune Polymerisationsprodukt erwies sich von gleicher elementarer Zusammensetzung. Es ist kaum in Äther, etwas in Phosphoroxchlorid (50°), nicht in Benzin, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff löslich; Umkrystallisationen gelangen nicht. Wasser, Alkohol, Dioxan riefen Veränderungen hervor. An feuchter Luft liegende Präparate rochen schwach nach Blausäure.

(Molekulargewichts-Bestimmungen, versuchsweise in Phosphoroxchlorid, Dioxan, siedendem Alkohol und Aceton ausgeführt, lieferten keine reproduzierbaren Werte.)

21.52 mg Sbst.: 16.01 mg CO₂, 3.46 mg H₂O. — 18.82 mg Sbst.: 4.165 ccm N₂ (23°, 711 mm). — 37.41 mg Sbst.: 147.6 mg BaSO₄.

(CHNS)_n. Ber. C 20.31, H 1.71, N 23.71, S 54.27. Gef. C 20.29, H 1.80, N 23.77, S 54.19.

An feuchter Luft aufbewahrte Substanz ergab folgende Werte:

15.11 mg Sbst. (1 Woche aufbewahrt): 3.26 ccm N₂ (23°, 712 mm). — 21.65 mg Sbst. (2 Wochen aufbewahrt): 4.50 ccm N₂ (22°, 717 mm). — 19.61 mg Sbst. (3 Wochen aufbewahrt): 3.96 ccm N₂ (23°, 715 mm).

(CHNS)_n. Ber. N 23.71. — C₂H₂N₂S₃. Ber. N 18.65. Gef. N 23.21, 22.60, 21.80.

3) Nachweis und Bestimmung kleinster Mengen Blausäure im Rhodanwasserstoff und seinen Polymeren waren von Bedeutsamkeit, da ein negativer Befund als untrügliches Kriterium der Reinheit der Präparate zu gelten hat. Zwei empfindliche Verfahren wurden nebeneinander angewandt.

a) Methode Volhard mittels Silbernitrat-Titration unter Zusatz von Kaliumjodid-Lösung²⁴⁾.

b) Methode von R. G. Smith²⁵⁾, darauf beruhend, daß eine schwach alkalische Pikrinsäure-Lösung mit geringen Mengen Kaliumcyanid rotbraune, colorimetrisch meßbare Lösungen (Isopurpursäure) bildet.

Zur Analyse nach a) und b) wurde Rhodanwasserstoff — wie bei Untersuchung der „Rhodanursäure“ beschrieben — aus dem Vorratsgefäß im Hochvakuum durch Rechen und Schliffe in gewogene (mit Schliffkappe), durch flüssige Luft gekühlte Kolben (K₁) destilliert. Nach rasch vollzogener Wägung wurde mit ausreichender 10-proz. Kalilauge versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt. Je 25 ccm der alkalischen Flüssigkeit dienten zur Bestimmung nach a) und b).

a) Es wurde mit $n_{/10}$ -Silbernitrat unter Verwendung einer Mikrobürette und eines Zusatzes einer gemessenen Menge $n_{/10}$ -Kaliumjodid bis zur Trübung titriert²⁴⁾. Die bis zu diesem Punkt zugesetzte $n_{/10}$ -Silbernitrat-Lösung

²⁴⁾ Birckenbach u. Sennewald, A. 512, 38 [1934].

²⁵⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 51, 1171 [1929] (C. 1929 I, 3126).

entsprach ziemlich genau der halben Menge Cyan-Ion. Dann titrierte man weiter und bestimmte unter Berücksichtigung des gesamt zugesetzten Silbernitrats — abzüglich der für die zugesetzte $n/_{10}$ -Kaliumjodid-Lösung verbrauchten Menge — die Summe von Cyan- und Rhodan-Ion.

b) Zunächst wurde in 25 ccm der alkalischen Ausgangslösung festgestellt, wieviel ccm n -Salpetersäure bis zum Neutralpunkt (Methylorange als Indicator) vonnöten sind. Weitere 25 ccm der Ausgangslösung wurden in einen Meßkolben von 50 ccm hineinpipettiert und tropfenweise mit der eben ermittelten Anzahl ccm n -Salpetersäure unter Umschwenken versetzt. Dann wurde nach Zufügen von 1 ccm einer 5-proz. Soda-Lösung und 3 ccm einer gesättigten Pikrinsäure-Lösung auf 50 ccm aufgefüllt. Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade und Erkaltenlassen begann die colorimetrische Messung. Bei sehr kleinen Mengen Blausäure von 0.2—1.2 mg % KCN bewährte sich das Filter S_{47} , Schichtdicke 1 cm (Zeiss-Pulfrich-Photometer); bei mittleren Konzentrationen lieferte das Filter S_{53} , Schichtdicke 1 cm, die besten Ergebnisse. Es gelang, Blausäure neben Rhodanid im Verhältnis 1:10700 zu bestimmen. Nachstehende Tafel mit den Werten der Beleganalysen nach a) und b) rundet das Bild der Empfindlichkeit ab.

KCN : KCNS	KCNS angew.	KCNS gef.	KCN angew.	KCN gef. mit AgNO ₃	KCN gef. colorimetrisch			
					S ₄₇	S ₅₀	S ₅₃	S ₆₁ *)
mg in 100 ccm Lösung								
1 : 230	1623	1620	7.06	7.07	—	—	—	7.04
1 : 340	1623	1622	3.01	2.96	—	2.95	3.01	—
1 : 800	2050	2053	2.56	2.30	—	—	2.55	2.70
1 : 1500	2050	2052	1.37	1.00	—	—	1.39	1.30
1 : 1800	3600	3600	2.00	1.39	—	2.16	2.10	—
1 : 2300	3595	3600	1.56	0.58	1.60	1.58	1.60	—
1 : 3500	3819	3820	1.09	0.43	1.04	1.09	1.05	—
1 : 5000	3819	3823	0.76	—	0.74	0.75	0.72	—
1 : 10700	3960	3950	0.37	—	0.36	0.38	0.41	—

*) Schichtdicke 3 cm.

Die untersuchten Erst-Kondensate enthielten in keinem Falle mehr als 0.5-proz. Blausäure. Sie ist flüchtiger als die „Rhodanursäure“ und ließ sich daraus bei tiefgestelltem Kältebad (-78°) nahezu vollkommen abpumpen.

Abkühlungskurve des Rhodanwasserstoffes.

Die ersten Abkühlungskurven wurden an dem schneeweißen Erst-Kondensat (Kondensationsgefäß I) mit etwa 10 g Rhodanwasserstoff aufgenommen (Abbild 1, S. 1155). Um zu beweisen, daß reiner Rhodanwasserstoff aus der „Rhodanursäure“ entsteht, wurde das Erst-Kondensat (Kondensationsgefäß I) langsam bei -78° in „Rhodanursäure“ übergeführt. Diese wurde dann depolymerisiert, indem der entweichende Rhodanwasserstoff-Dampf in dem durch flüssige Luft gekühlten Kondensationsgefäß II kondensiert wurde. II trug wie I ein Eisen-Konstantan-Thermoelement. Es wurden die gleichen Abkühlungskurven erhalten. Bei ihrer Aufnahme kam die flüssige Luft nicht mit der Gefäßwand von I und II in direkte Berührung durch Dazwischen-

setzen eines passenden Becherglases. Die nachstehende Tafel bringt die zu Abbild. 1 gehörigen Werte.

Zeit in Min.	Temp. in mV	Zeit in Min.	Temp. in mV	Zeit in Min.	Temp. in mV
0	4.71 (a)	0.5	4.75	1.0	4.78
2.0	4.87	2.5	4.92	3.0	4.98
3.5	5.05	4.0	5.12	4.5	5.19
5.0	5.26	6.0	5.40	6.5	5.47
7.0	5.54	7.5	5.55 (b)	8.0	5.56
8.5	5.57	9.0	5.64	10.0	5.79
10.5	5.87	11.0	6.00	11.5	6.11
12.0	6.20	12.5	6.30	13.0	6.40
15.0	6.79	16.0	6.98	17.0	7.15 (c)

a = -93.5° , b = -110.0° Erstarrungspunkt des flüssigen Rhodanwasserstoffes, c = -140.5° .

Wärmeeffekt-Diagramm.

Etwa 2 g Rhodanwasserstoff wurden aus dem Sammelgefäß, im Hochvakuum, mittels eines seitlichen Ansatzes in den Außenmantel eines kleinen Innenkühler-Gefäßes destilliert, das während der Destillation mit dem untersten Teil in flüssige Luft tauchte. In das dünnwandige, oben verschmolzene Innenkühler-Stück wurde die eine Lötstelle des Nickel-Chromnickel-Thermoelementes, in das Innenkühler-Stück eines zweiten, mit Benzin gefüllten, gleichgebauten Gefäßes die andere Lötstelle eingesetzt. Beide Gefäße wurden des besseren Wärmeaustausches wegen in ein mit Benzin gefülltes Becherglas gestellt und dieses in ein Kältebad. Die Drahtenden des Thermoelementes waren mit zwei Kupferdrähten verlötet und tauchten in ein Bad von 0° ein. Die Kupferdrähte führten zu einem empfindlichen Spiegelgalvanometer. Da das verwendete Benzin bei -123° erstarrte und eine andere Flüssigkeit nicht zugänglich war, konnte mit den Messungen erst bei -120° begonnen werden. Eichversuche ergaben einen Ausschlag um 7 cm, wenn die beiden Lötstellen einen Temperatur-Unterschied von 1° aufwiesen. Das Kühlbad wurde gerührt und seine Temperatur in bestimmten Zeiten mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement und Tensionsthermometer nach Stock¹⁶⁾ gemessen; da beide Übereinstimmung zeigten, sind nachstehend nur die Temperaturwerte des Thermoelementes verzeichnet. Abbild. 2, S. 1156, zeigt die beobachteten Galvanometerausschläge zu den Meßzeiten (I). Die Umwandlungspunkte des Rhodanwasserstoffes sind unmittelbar vor oder in einem Maximum dieser Kurve zu suchen. Die Kurve II gestattet die zu den Meßzeiten herrschenden Temperaturen des Kältebades und damit der Substanz abzulesen. Man erfährt daher die zu einem Umwandlungspunkt des Rhodanwasserstoffes gehörige Temperatur, indem man von einem Punkt der Kurve I kurz vor einem Maximum das Lot auf die Abscisse fällt; dieses schneidet die Kurve II in einem Punkte, dessen Ordinate die gesuchte Temperatur ist.

Die Tafel weist nur solche Messungen auf, bei denen eine Änderung des Spiegelgalvanometer-Ausschlages zu beobachten war. Zur genauen Verfolgung der Vorgänge wurde jede Min. eine Messung vorgenommen. Man kann aus der Tafel entnehmen, daß es geraume Zeit dauerte, bis der Temperaturunterschied der beiden Lötstellen ausgeglichen war.

Zeit in Min.	Temp. in mV	Aus- schlag in cm	Zeit in Min.	Temp. in mV	Aus- in cm schlag	Zeit in Min.	Temp. in mV	Aus- schlag in cm
0	5.83	0	6	5.74	0	10	5.68	0.1
12	5.63	0.2	15	5.58	0.4	17	5.56	1.2
18	5.54	1.5 (a)	21	5.50	0.9	29	5.39	0.8
41	5.30	0.5	50	5.18	0.3	63	5.07	0.2
72	4.95	0.1 (b)	78	6.03	0.1	81	6.00	0.1
90	5.84	0.3	100	5.68	0.4	105	5.60	0.5
108	5.58	0.7	110	5.54	1.5 (a)	112	5.52	1.4
120	5.48	1.0	127	5.40	0.5	135	5.30	0.2
140	5.20	0.1	142	5.18	0	156	4.88	0.1
161	4.79	0.3	165	4.65	1.5 (c)	168	4.50	0.8
170	4.35	0.3	173	4.18	0.2	192	3.50	0
200	3.30	0.2	215	3.10	0.3	236	2.62	0.6
240	2.48	3.0 (d)	246	2.18	2.8	252	1.93	0.4
260	1.58	0.2	290	0.38	0.2	301	0.18	0.4
307	0.09	0.6	310	0.00	1.0 (e)	315	-0.10	1.2
319	-0.18	1.4	323	-0.54	2.8	324	-0.57	50 (f)

a: Schmp. bei -110° ; b: bei -98° wurde erneut mit flüssiger Luft gekühlt; c: Umwandlungspunkt von -92° ; d: Umwandlungspunkt von -49° ; e: Beginn der Zersetzung bei 0° unter Braunfärbung der Sbst.; f: $+11.0^{\circ}$.

Dampfdruck des Rhodanwasserstoffes.

0.5—1.5 g Rhodanwasserstoff wurden in der beschriebenen Weise in Rohre (Abbild. 5, K₂) hineindestilliert, an die seitlich ein Hg-Manometer angeschmolzen war; sie wurden im Hochvakuum abgeschmolzen. Die Größe der Einwaage wurde erst nach Beendigung der Messung durch Wägung des braunen Endproduktes ermittelt. Die Temperatur des Kältebades wurde mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement und mit Dampfdruckthermometern nach Stock gemessen, die Übereinstimmung zeigten. Die Dampfdruckwerte p wurden kathetometrisch ermittelt. Für jede Messung wurde das Kältebad mindestens $\frac{1}{4}$ Stde. konstant auf der jeweiligen Meßtemperatur

t	p in cm	t	p in cm	t	p in cm
-129.3	0.076	-127.8	0.104	-126.4	0.152
-124.3	0.220	-122.8	0.284	-121.3	0.324
-120.7	0.370	-117.8	0.436	-115.4	0.520
-113.4	0.608	-112.6	0.660	-110.3	0.736
-110.1	0.740	-109.0	0.756	-106.4	0.760
-105.4	0.766	-102.5	0.772	-100.2	0.780
-99.3	0.792	-98.6	0.800	-96.8	0.824
-93.4	0.872	-91.5	0.960	-90.0	1.068
-89.0	1.100	-87.5	1.116	-84.6	1.130
-78.0	1.164	-72.4	1.232	-65.3	1.342
-59.9	1.500	-55.0	1.764	-52.2	2.000
-51.2	2.260	-50.7	2.464	-49.4	2.604
-47.6	2.612	-44.2	2.676	-42.3	2.688
-38.6	2.728	-34.4	2.776	-29.3	2.820
-23.3	2.916	-18.0	3.016	-12.0	3.140
-6.2	3.400	-3.0	3.700	-0.4	3.996
+ 2.5	4.412	—	—	—	—

gehalten. Die in Abbild. 3 dargestellten Dampfdruckkurven sind solche der „ersten Erwärmung“. Die zu Kurve I gehörigen Werte sind vorstehend aufgeführt:

Oberhalb -78° trat verschiedentlich Blausäure auf; manche Dampfdruckrohre K_3 hatten ein Gasableitungsrohr mit Hahn, wodurch die Blausäure abgepumpt und bestimmt werden konnte. Die daraufhin wieder vorgenommenen Dampfdruckmessungen lieferten Werte, die von solchen der nicht abgepumpten Präparate verschieden waren, offenbar verursachte die Blausäure den Unterschied.

Bei Verwendung von nur 0.1 g Rhodanwasserstoff kam es vor, daß die erste Umwandlung ausblieb und bei -80° der Dampfdruck schon 33–34 cm Hg erreichte. Der hohe Dampfdruck bei den tiefen Temperaturen wird vom flüssigen Rhodanwasserstoff verursacht, der in diesem Temperaturgebiet instabil ist und sich auch bei -78° und darüber vorfand; erst bei höheren Temperaturen trat Verfestigung zu der elfenbeinfarbigten Masse ein.

Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte wird fortgesetzt.

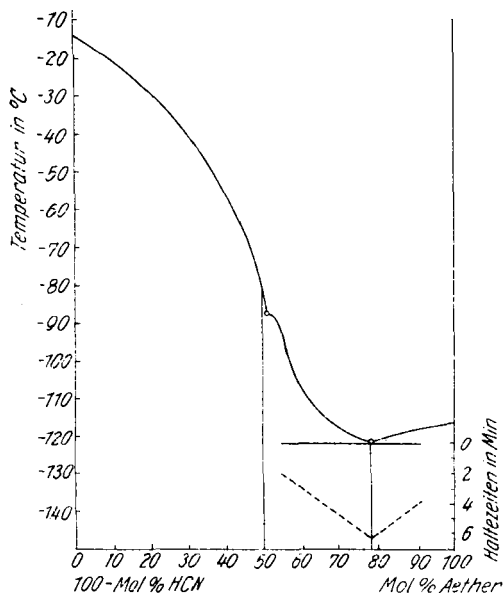
187. Lothar Birckenbach und Eberhard Büchner: Das System Blausäure-Diäthyläther.

[Aus d. Chem. Institut d. Bergakademie Clausthal.]

(Eingegangen am 25. September 1940.)

Wie in der vorangegangenen Arbeit besprochen wurde, entstanden bei der Darstellung von Rhodanwasserstoff aus Kaliumrhodanid und Kaliumbisulfat nebenher geringe Mengen Blausäure. Bevor wir das Reinigungsverfahren des festen Rhodanwasserstoffes durch dessen Depolymerisation aufgefunden hatten, versuchten wir,

die Blausäure durch Destillation in Gegenwart von Äther herauszubringen, mit dem diese gegenüber Rhodanwasserstoff einen höheren Flüchtigkeitswert aufwies. Hierbei wurde die Bildung einzelner, derber, weißer, äußerst flüchtiger Krystalle wahrgenommen, die nach dem Ergebnis der Analyse neben Blausäure auch Äther enthielten; ihr Auftreten bewog uns, das Verhältnis Blausäure-Äther näher zu untersuchen. Wie aus dem experimentell gefundenen Erstarrungsbild zu ersehen ist, liegt bei -83° ein verdecktes Maximum in der Kurve der Erstausscheidungen in Abhängigkeit von der proz. Zusammensetzung Blausäure-Äther vor; dieses Maximum entspricht dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1.



Erstarrungsbild
des Systems Blausäure-Diäthyläther.