

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

Oberhalb  $-78^{\circ}$  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  $-80^{\circ}$  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  $-78^{\circ}$  und darüber vorfand; erst bei höheren Temperaturen trat Verfestigung zu der elfenbeinfarbigten Masse ein.

Die Untersuchung der Polymerisationsprodukte wird fortgesetzt.

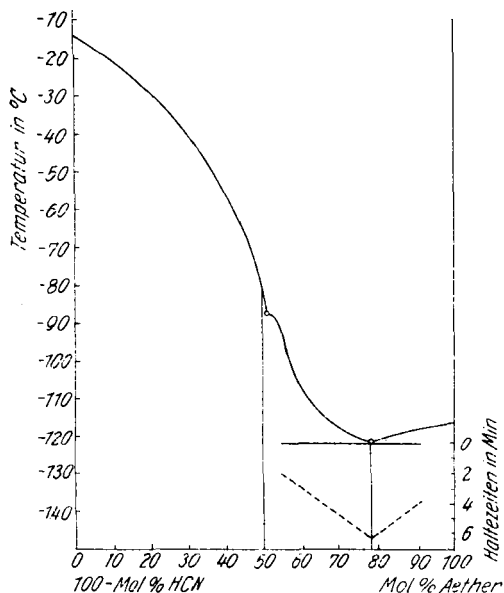
### 187. Lothar Birckenbach und Eberhard Büchner: Das System Blausäure-Diäthyläther.

[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  $-83^{\circ}$  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.

Vor Aufnahme des Diagramms, das endgültig Klarheit brachte, wurden Dampfdichtebestimmungen ausgeführt, bei denen Substanzmengen im Verhältnis von 3 Mol. Blausäure:1 Mol. Äther in Anwendung kamen, da einige Analysenwerte auf dieses Verhältnis hinwiesen. Wenngleich bei diesen Bestimmungen das richtige Molverhältnis der Komponenten noch nicht angewandt worden war, so zeigten sie doch, daß eine Verbindung zwischen Blausäure und Äther in Dampfform nicht besteht. Die Aufnahme des Erstarrungsbildes entschied, daß im festen Zustand eine Verbindung aus molekularen Mengen der Komponenten vorliegt. Die Beständigkeit dieser Verbindung, die man vielleicht als Oxoniumverbindung  $[(C_2H_5)_2O \rightarrow H]^+CN^-$  auffassen kann, ist gering, wie die Form der Kurve andeutet; ihr Erstarrungspunkt liegt bei  $-87^\circ$ . Äther und Blausäure bilden bei  $-121.5^\circ$  bis  $-121.6^\circ$  ein eutektisches Gemisch.

### Beschreibung der Versuche.

Die Blausäure wurde nach den Angaben von Nef dargestellt<sup>1)</sup>. Schmp.  $-13.0^\circ$ . Nach wiederholter Destillation über Phosphorpentoxyd wurde zu ihr so viel Äther kondensiert, daß das Verhältnis Blausäure:Äther 3:1 betrug. Nach dem Auftauen und  $\frac{1}{2}$ -stdg. Aufbewahren bei  $-20^\circ$  wurde eine bestimmte Menge Substanz zwecks Molekulargewichts-Bestimmung in eine Kugel hineindestilliert, die im seitlichen Ansatz ein Hg-Manometer und einen Ansatz für ein Kölbchen, mit KOH gefüllt, trug (vergl. Molekulargewichts-Bestimmung des HNCS-Dampfes in voranstehender Abhandlung). Nach dem Ablesen von Temperatur und Druck wurde die Substanz in der kalten KOH absorbiert, die gegen Schluß auf  $-78^\circ$  gekühlt wurde. Nach der Wägung wurde der Gehalt an Blausäure durch Titration mit  $n_{10}^- AgNO_3$  festgestellt, wobei vorteilhaft 2 Tropfen  $n_{10}^-$ -Kaliumjodid zugesetzt wurden<sup>2)</sup>.

t	g	pt	p	HCN	Ae.	M.	x	y	P
22	0.599	0.35	0.32	0.393	0.205	39.1	0.054	0.286	0.340
18	0.780	0.42	0.40	0.447	0.333	40.9	0.088	0.324	0.413
18	0.502	0.40	0.28	0.336	0.1654	37.1	0.044	0.245	0.289
19	0.566	0.34	0.32	0.378	0.1878	38.2	0.050	0.275	0.325

g = Gewicht der absorbierten Sbst., pt = abgelesener Druck, p wurde daraus nach der Gleichung der idealen Gase ber., HCN = Blausäuremenge in g, durch Titration festgestellt, Ae = Menge des Äthers in g, M = Mol.-Gew., x = ber. Partialdruck von Äther, y von Blausäure, P = ber. Gesamtdruck in Atm. ( $V = 1.142$  l).

Zur Aufnahme des Diagramms wurde eine bekannte Menge in ein Gefäß hineindestilliert, das einen seitlichen Ansatz mit Hahn trug<sup>3)</sup>. An diesen Ansatz schloß sich ein graduiertes Gefäß mit getrocknetem Äther an, der, gemessen, zu der Blausäure destilliert werden konnte. Im Hauptgefäß befand sich ein elektro-magnetischer Rührer. Die Erstausscheidungs-Temperaturen

<sup>1)</sup> A. 287, 327 [1895].

<sup>2)</sup> Birckenbach u. Sennewald, A. 512, 38 [1934].

<sup>3)</sup> Vergl. Linhard, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 239, 155, [1938].

wurden mit einem Eisen-Konstantan-Thermoelement gemessen, das in das Hauptgefäß vakuumdicht eingesetzt war. Die Messungen wurden bei vermindertem Druck durchgeführt, um den Äther bequemer von Zeit zu Zeit hineindestillieren zu können. Die Verweilzeit betrug bei der Erstausscheidung von Krystallen im Durchschnitt 4 bis 6 Minuten. Beim weiteren Abkühlen des Zwei-Stoffsystems bei einer Zusammensetzung von 54.6 bis 90.8 Mol.-Proz. Äther beobachteten wir eine 2. Verweilzeit bei  $-121.5^{\circ}$ , die 2 bis 6 Min. währte. In mehreren Fällen konnte eine Verweilzeit bei  $-87^{\circ}$  von 3 bis 3.5 Min. beobachtet werden. Diese kommt der Ausscheidung der Verbindung zwischen Blausäure und Äther zu, wenn sie in molekularen Mengen vorliegen.

Die nachstehende Tafel enthält die für die Abbildung notwendigen Zahlenwerte. Es wurden 4 Meßreihen durchgeführt, die sich gegenseitig ergänzten.

Nr.	Meßreihe	Äther g	Mol.-Proz. Äther	Erstausscheidg. $^{\circ}\text{C}$	Nr.	Meßreihe	Äther g	Mol.-Proz. Äther	Erstausscheidg. $^{\circ}\text{C}$
1	D	1.42	4.8	$-17.5$	29	A	5.74	52.7	$-88.0$
2	D	2.99	9.2	$-20.0$	30	B	4.24	53.9	$-89.7$
3	D	4.47	13.1	$-22.5$	31	C	12.38	54.6	$-91.8$
4	D	5.98	16.7	$-25.0$	32	B	4.60	55.9	$-95.8$
5	D	7.42	20.0	$-29.1$	33	C	13.66	56.8	$-99.5$
6	D	8.86	23.0	$-31.8$	34	A	7.04	57.8	$-102.6$
7	D	10.35	25.8	$-34.5$	35	B	5.03	58.2	$-103.1$
8	D	11.83	28.5	$-37.5$	36	C	15.80	60.5	$-107.0$
9	D	12.28	29.2	$-39.2$	37	B	5.74	61.3	$-108.3$
10	D	13.70	31.6	$-42.2$	38	A	8.55	62.4	$-111.0$
11	D	15.24	33.9	$-44.5$	39	B	6.61	64.6	$-114.0$
12	D	16.89	36.2	$-49.3$	40	B	7.33	66.9	$-115.0$
13	D	18.71	38.7	$-53.4$	41	A	10.70	67.6	$-116.2$
14	D	20.32	40.6	$-56.5$	42	B	8.26	69.5	$-117.0$
15	B	2.80	43.7	$-63.0$	43	A	12.78	71.3	$-118.8$
16	D	23.60	44.3	$-63.4$	44	B	9.45	72.3	$-119.3$
17	A	4.31	45.4	$-66.7$	45	A	15.59	75.2	$-120.8$
18	D	25.22	45.8	$-66.7$	46	B	11.75	76.5	$-121.0$
19	C	8.90	46.4	$-70.0$	47	A	18.68	78.3	$-121.3$
20	C	9.34	47.6	$-74.5$	48	B	14.20	79.7	$-121.0$
21	C	9.55	48.1	$-76.8$	49	A	20.82	80.1	$-120.6$
22	C	9.80	48.7	$-77.9$	50	A	24.40	82.1	$-119.8$
23	B	3.52	49.3	$-80.2$	51	A	27.45	84.2	$-119.3$
24	A	5.02	49.3	$-80.2$	52	B	21.45	85.5	$-119.0$
25	C	10.28	49.9	$-82.6$	53	A	35.90	87.4	$-118.5$
26	B	3.67	50.3	$-84.2$	54	B	28.75	88.8	$-118.3$
27	C	10.70	50.9	$-86.8$	55	B	35.92	90.8	$-118.0$
28	B	3.88	51.8	$-87.2$	56	E	14.00	100.0	$-116.8$

Meßreihe A: ausgegangen von 1.88 g Blausäure,

Meßreihe B: „ „ 1.32 g Blausäure,

Meßreihe C: „ „ 3.76 g Blausäure,

Meßreihe D: „ „ 10.85 g Blausäure

Messung E: reiner, 2-mal über Natrium destillierter Äther.

Nachstehende Tafel führt die Haltezeiten auf, die außer den Haltezeiten bei der Erstausscheidung von Krystallen beobachtet wurden. Die Haltezeiten, die dem eutektischen Gemisch von Blausäure und Äther entsprechen, sind ein wertvoller Hinweis für die Existenz der Verbindung. Trägt man nämlich diese Haltezeiten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf, so erhält man eine Gerade, die nicht auf einen Punkt der Zusammensetzung 0 Mol.-Proz. Äther hinführt, sondern zu einem der Zusammensetzung 50 Mol.-Proz. Äther.

Nr.	Mol.-Proz. Äther	2. Haltezeit in Min.	t °C	Nr.	Mol.-Proz. Äther	2. Haltezeit in Min.	t °C
25	49.9	3.0	—87.0	27	50.9	3.5	—87.0
31	54.6	2.0	—121.5	33	56.8	2.5	—121.6
36	60.5	3.0	—121.4	39	64.6	4.0	—121.8
40	66.9	4.6	—121.7	42	69.5	5.0	—121.5
46	76.5	6.0	—121.7	52	85.5	5.0	—121.5
54	88.8	4.1	—121.5	55	90.8	3.5	—121.6

### 188. Herbert Koch und Friedrich Hilberath: 3.4-Diäthyl-hexen-(3) und 3.4-Diäthyl-hexan. Eine kurze Mitteilung über Darstellung und Eigenschaften.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1940.)

Im Verlaufe einer Untersuchung<sup>1)</sup> über den Einfluß der Olefinstruktur auf die bei der Jodzählbestimmung nach verschiedenen Methoden auftretenden Substitutionsfehler wurde u. a. auch das 3.4-Diäthyl-hexen-(3) (*symm.* Tetraäthyläthylen) dargestellt. Da dieser Kohlenwasserstoff bisher noch nicht beschrieben wurde, sei an dieser Stelle einiges über Darstellung und Eigenschaften dieses Decens sowie des daraus durch Hydrierung entstehenden 3.4-Diäthyl-hexans mitgeteilt.

Als Ausgangsmaterial für das Olefin diene der entsprechende tertiäre Alkohol, das 3.4-Diäthyl-hexanol-(3). Zunächst wurde nach C. Cope und S. M. McElvain<sup>2)</sup> aus 500 g Diäthyl-malonsäure-diäthylester, 53 g Natrium und 930 ccm Äthanol durch 6-stdg. Erhitzen auf 250° im Autoklaven bei einem Anfangsdruck von 70 at Wasserstoff Diäthyl-essigsäure-äthylester hergestellt. Bei Fraktionierung des Rohproduktes an einer Drahtspiral Kolonne gingen 270 g des gewünschten Esters zwischen 148.0 und 149.5° über.

270 g Diäthyl-essigsäure-äthylester wurden mit 415 g Äthylbromid und 93 g Magnesium in ätherischer Lösung nach Grignard umgesetzt. Nach Aufspaltung der Grignard-Verbindung wurde der hierbei gebildete Decylalkohol in üblicher Weise aufgearbeitet und der restliche Ester durch 2-stdg. Sieden mit methylalkohol. Kalilauge entfernt. Die Ausbeute an 3.4-Di-

<sup>1)</sup> H. Koch u. F. Hilberath, Brennstoff-Chem. **21**, 185 [1940]. Vergl. auch F. Hilberath, Dissertat. Kiel, 1940, S. 46 (D 8).

<sup>2)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 4319 [1932].