

## 244. Lothar Birckenbach und Eberhard Büchner: Das Verhalten von Rhodanwasserstofflösungen in Äther und Äthylchlorid.

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

(Eingegangen am 11. November 1942.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> konnten wir über das Verhalten des bislang unbekannten festen und flüssigen Rhodanwasserstoffs berichten und die Veränderungen beschreiben, die er erleidet, wenn man ihn von seinem Schmelzpunkt —110° langsam, unter besonderen Vorsichtsmaßnahmen bis auf gewöhnliche Temperatur bringt.

Es lag nahe, auch das Verhalten des reinen Rhodanwasserstoffs in Lösungen zu verfolgen. Ätherische Rhodanwasserstoff-Lösungen wurden schon früher untersucht, so von Klason<sup>2)</sup> und von Palazzo und Scelsi<sup>3)</sup>; aber sie waren gewonnen durch Umsetzung wäßriger Alkalirhodanid-Lösungen mit Säuren und Ausschütteln des Rhodanwasserstoffs mit Äther, während wir bei Bereitung der Lösungen direkt von dem reinen, festen Rhodanwasserstoff ausgehen konnten.

### 1) Rhodanwasserstoff und Äther.

Beim Stehenlassen ätherischer Rhodanwasserstoff-Lösungen höherer Konzentration bei 0° scheidet sich allmählich — ohne daß es zur Bildung von Polymerisationsprodukten käme — ein gelber Niederschlag von Xanthanwasserstoff ab, und als Nebenprodukte treten Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf; verdünnte Lösungen sind hingegen beständig<sup>2)</sup>. Wenn man von konzentrierten Lösungen ausgeht, kommt daher die Umsetzung des Rhodanwasserstoffs zu Xanthanwasserstoff und Nebenprodukten bei einer ganz bestimmten Konzentration zum Stillstand. Für Lösungen von 0° hat, wie wir nachwiesen, diese Konzentration, bei der gerade noch Haltbarkeit besteht, den Wert 0.74 Mol/l.

Unsere Messungen verfolgen die Abnahme der Rhodanwasserstoff- und die Zunahme der Cyanwasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Konzentration in der ätherischen Lösung von 0° mit der Zeit.

Die Abnahme der Rhodanwasserstoff-Konzentration vollzieht sich nach einem Zeitgesetz 2. Ordnung, bei dem aber eine Verzögerung der Reaktion zu berücksichtigen ist, die der jeweiligen Konzentration der entstehenden Stoffe (x) proportional ist. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante erfordert den Ansatz:

$$\frac{dx}{dt} = k_2' \cdot \frac{(a-x)^2}{x};$$

a = halbe Rhodanwasserstoff-Konzentration zur Zeit Null und t = Zeit in Minuten.

Durch Integration ergibt sich:

$$k_2' = \frac{1}{t} \cdot \left( \frac{x}{a-x} - \ln \frac{a}{a-x} \right). \quad (1)$$

<sup>1)</sup> L. Birckenbach u. E. Büchner, B. **73**, 1153 [1940].

<sup>2)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 407 [1887].

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. **38**, 659 [1908]. Vergl. weiter Battagai u. Hégasi, Helv. chim. Acta **16**, 999 [1933].

<sup>4)</sup> Einen ähnlichen Formelansatz machten Criegee und Mitarbb. zur Aufklärung der Diolsplaltung mit Bleitetraacetat in einem „indifferenten“ Lösungsmittel; vergl. Criegee, Kraft u. Rank, A. **507**, 174 [1933].

Es gilt in unserem Falle folgende Beziehung:

$\frac{d \text{HSCN}}{dt} = \text{konst.} \frac{[\text{HSCN}]^2}{[\text{HSCN}]_2}$ , welche besagt, daß in erster Phase der Reaktion 2 Mol. Rhodanwasserstoff zu einem wenig beständigen Dirhodanwasserstoff zusammentreten. Im Sinne der Gleichung  $(\text{HSCN})_2 = 2 \text{HSCN}$  zerfällt er wieder teilweise in seine Ausgangsprodukte, die monomeren Rhodanwasserstoffmoleküle. Ein restlicher Teil des Dirhodanwasserstoffes zerfällt unter Cyanwasserstoff-Bildung.

Die Zunahme der Cyanwasserstoff-Bildung vollzieht sich nach einem Zeitgesetz der Ordnung 1.33. Folgender Ansatz war mit den Versuchsergebnissen vereinbar:

$$\frac{dx}{dt} = k_{1.33}' \cdot \frac{(a-x) \cdot \sqrt[3]{a-x}}{x};$$

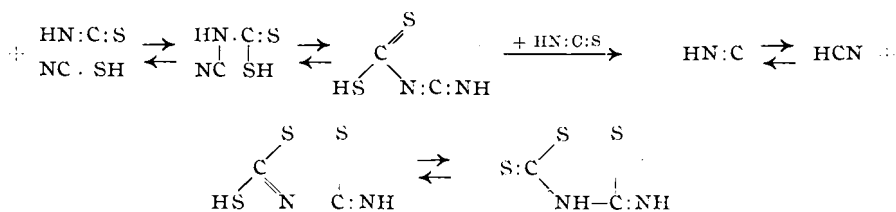
die Integration liefert:

$$k_{1.33}' = \frac{3}{2t} \cdot \left( \frac{3a-x}{\sqrt[3]{a-x}} - 3 \cdot \sqrt[3]{a^2} \right); \quad (2)$$

a steht in einem leicht ableitbaren Zusammenhang mit der Anfangskonzentration des Rhodanwasserstoffes. x ist die jeweils zur Zeit t gemessene Konzentration des Cyanwasserstoffes.

Zur Berechnung von  $k_{1.33}'$  und a wurde dem Vorgang der Cyanwasserstoff-Bildung die schon von Klason<sup>2)</sup> aufgestellte Gleichung zugrunde gelegt:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_2 + \text{HSCN} = \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$ . Ein monomolekulares Zeitgesetz läßt sich auf die Versuchsergebnisse weit weniger gut anwenden als das Gesetz der Ordnung 1.33. Daher ist das Zustandekommen eines Trirhodanwasserstoffes im Reaktionsknäuel sehr zweifelhaft. Es ist also Dirhodanwasserstoff auch Ausgangspunkt für die Cyanwasserstoff-Bildung. Nach dem vorliegenden Zeitgesetz ist die Geschwindigkeit der Cyanwasserstoff- und Xanthanwasserstoff-Bildung proportional der Rhodanwasserstoff-Konzentration und der 3. Wurzel aus der Konzentration des Dirhodanwasserstoffes<sup>5)</sup> und umgekehrt proportional x. Der Reaktionsverlauf ist durch Nebenreaktionen nicht vollständig.

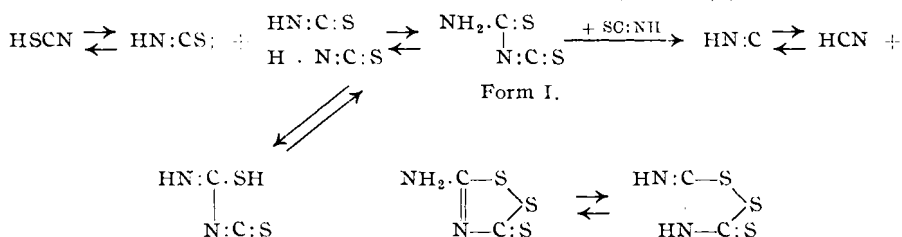
In Anlehnung an eine Untersuchung von Hantzsch und Wolvekamp<sup>6)</sup> kann man den Vorgang so formulieren:



<sup>5)</sup> Die Möglichkeit der Proportionalität der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Dirhodanwasserstoff-Konzentration und der 3. Wurzel aus der Rhodanwasserstoff-Konzentration wird in einer an anderer Stelle erscheinenden Gesamtuntersuchung über den Rhodanwasserstoff von E. Büchner ebenfalls diskutiert. Die hiernach ber. Werte für die Konstante ( $c_{1.33}'$ ) bleiben nicht konstant.

<sup>6)</sup> A. 331, 265 [1904].

d. h. die Reaktion verläuft über einen Dirhodanwasserstoff der Konstitution einer Cyan-amido-dithio-kohlensäure, und unter der Einwirkung eines Rhodanwasserstoff-Moleküls der HN-Form bilden sich Xanthanwasserstoff und Cyanwasserstoff. Zwangloser läßt sich die Bildung von Cyanwasserstoff und Xanthanwasserstoff über den Dirhodanwasserstoff (Form I)<sup>1)</sup> erklären:



Bemerkenswert an dieser Formulierung ist, daß der Rhodanwasserstoff in der HN-Form zu reagieren scheint; die Reaktionsgeschwindigkeit ist klein, und die Umwandlung der HS- in die HN-Form benötigt bei 0° in ätherischer Lösung eine gewisse Zeit. Daß der Rhodanwasserstoff in ätherischer Lösung ursprünglich in der HS-Form vorliegt, nahmen schon Klason<sup>2)</sup>, ferner Palazzo und Scelsi<sup>3)</sup> an. Auch eigene Versuche mit ätherischen Rhodanwasserstoff-Lösungen und Diazomethan, bei denen nur Methylrhodanid erhalten wurde, sprechen dafür. Von den beiden mesomeren Hauptgrenzformen des Rhodanid-Ions scheint in ätherischer Lösung die mit der negativen Ladung am Schwefelatom bevorzugt zu sein. Sie liegt danach in der unvergleichlich größeren Konzentration vor als die andere mesomere, mit der negativen Ladung am Stickstoffatom. Aus dem gleichen Grunde ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Cyanwasserstoff- und Xanthanwasserstoff-Bildung recht klein, nämlich von der Größenordnung 10<sup>-5</sup>, wenn die Zeit in Min. gerechnet wird. Der zweite Schritt besteht im Übergang eines weiteren Rhodanwasserstoff-Moleküls der HN-Form in Cyanwasserstoff und Schwefel, der von der Form I zu Xanthanwasserstoff gebunden wird<sup>7)</sup>.

Die Kinetik des Schwefelwasserstoffs ergab einwandfrei ein bimolekulares Zeitgesetz. Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante  $c_2''$  errechnet sich nach:

$$\frac{dx}{dt_n} = c_2'' \cdot \frac{(a-x)^2}{(x+n)^2}; \quad c_2'' = \frac{1}{t_n} \cdot \left[ \frac{x \cdot (a^2 \div (a+n)^2 - ax)}{a \cdot (a-x)} - (2n \div 2a) \cdot \ln \left( \frac{a}{a-x} \right) \right] \quad (3)$$

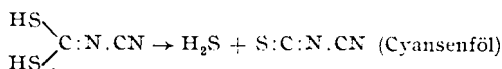
Es hat sich gezeigt, daß die Schwefelwasserstoff-Bildung eine „Inkubationszeit“ benötigt, die 300 Min. beträgt<sup>5)</sup>. Erst nach dieser Zeit ist die Konstanz der bimolekularen Konstanten befriedigend. Zur Berechnung von  $c_2''$  setzten wir daher die Zeit 302 Min. als neue Zeit Null fest<sup>8)</sup> und berücksichtigten die zu dieser Zeit vorhandene Schwefelwasserstoff-Konzentration  $n = 0.0384 \text{ Mol/l}$ ;  $a = 1.0242 - 0.0384 = 0.9858 \text{ Mol/l}$ ;  $1.0242 \text{ Mol/l} = \frac{1}{2} \cdot [\text{HSCN}]$  zu Beginn des Versuchs.

Die Differentialgleichung zeigt, daß die Reaktionsverzögerung dem Quadrat der Schwefelwasserstoff-Konzentration proportional ist.

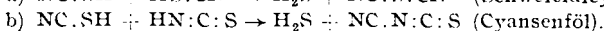
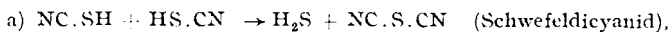
<sup>7)</sup> Der Einbau des Schwefels in eine organische Verbindung ist besonders dann häufig, wenn dabei ein fünf- oder ein sechs-gliedriger Ring entsteht. Man denke nur an die Methylenblausynthese aus asymmetrischem Dimethyl-*p*-phenyldiamin und Schwefelwasserstoff mittels Oxydation durch Ferrichlorid oder aus Dimethyl-*p*-phenyldiamin, Dimethylanilin und Natriumthiosulfat.

<sup>8)</sup> Vergl. Fußn. 4.

Die Umsetzung des Rhodanwasserstoffs zu Schwefelwasserstoff und einem Produkt der Formel  $C_2N_2S$  ist daher bimolekular zu formulieren. An Stelle der Gleichung von Hantzsch und Wolvekamp<sup>6)</sup>:



tritt entweder die Gleichung a) oder b):



Aus den bisher vorliegenden Versuchen kann zwischen Formulierung a und b noch nicht entschieden werden, denn es gelang bislang nicht, eines der beiden Produkte mit vollkommener Sicherheit nachzuweisen. Wir hoffen, die Frage alsbald klären und das Ergebnis in einem Nachtrag zu dieser Arbeit mitteilen zu können.

Tafel 1.

Kinetik des Rhodanwasserstoffes, des Cyanwasserstoffes und des Schwefelwasserstoffes; Versuchstemperatur 0°.

1 Nr.	2 Zeit in Min.	3 [HSCN] in Mol/l	4 $\frac{k_2'}{10^{-5}} = ^9)$	5 [HCN] in Mol/l	6 $\frac{k_{1,33}'}{10^{-5}} = ^9)$	7 [H <sub>2</sub> S] (Mol/l)	8 $\frac{c_2''}{10^{-7}} = ^9)$
0	0	2.0484	—	0	—	0	—
1	157	1.8640	2.87	0.0616	2.29	0.0293	—
2	302	1.7947	3.00	0.0964	2.19	0.0384	—
3	865	1.6460	3.01	0.1580	2.15	0.0528	9.59
4	1678	1.5159	3.00	0.2152	2.27	0.0673	9.23
5	3090	1.3580	3.15	0.2832	2.30	0.0964	9.43
6	4390	1.2646	3.09	0.3265	2.30	0.1220	9.24
7	6255	1.1549	2.98	0.3740	2.29	0.1524	9.34
8	10320	0.9923	3.29	0.4500	2.30	0.2024	9.38
9	11580	0.9512	3.34	0.4680	2.28	0.2108	9.31
10	12460	0.9339	3.27	0.4795	2.29	0.2186	9.38
11	15350	0.8529	3.43	0.5120	2.26	0.2424	9.50
12	19140	0.7817	3.44	0.5485	2.28	0.2684	9.45
13	21030	0.7468	3.49	0.5655	2.30	0.2776	9.31
14	24000	0.7410	3.11	0.5835	2.25	0.2866	8.99
15	35000	0.7410	—	0.5834	—	0.2866	—

In Spalte 1 sind die Nummern der Einzelmessung, in 2 die Zeit in Min., in 3 die Rhodanwasserstoff-Konzentration in der äther. Lösung von 0° in Mol/l, in 4 die nach der Formel (1) ber. bimolekularen Konstanten  $k_2'$  ( $a = 1.0242$  Mol/l), in 5 die Cyanwasserstoff-Konzentration in der äther. Lösung in Mol/l, in 6 die nach der Formel (2) ber. Konstanten ( $k_{1,33}'$ ) ( $a = 0.8535$  Mol/l)<sup>5)</sup>, in 7 die Schwefelwasserstoff-Konzentrationen in Mol/l, in 8 die nach der Formel (3) ber. Konstanten ( $c_2''$ ) ( $a = 0.9858$  Mol/l) aufgeführt.

<sup>9)</sup> Der untere Index der Konstanten deutet auf die Ordnung der Reaktion hin; der obere Index soll anzeigen, daß die Reaktion unvollständig verläuft und in der Differentialgleichung  $x$ , die Konzentration der entstehenden Stoffe, ebenfalls im Nenner erscheint.

Das Mittel für die Konstanten errechnet sich aus den Werten der Spalten 4, 6 und 8 zu:

$$\begin{aligned}k_2' &= 3.18 \times 10^{-5} \pm 0.05; \\k_{1.33}' &= 2.27 \times 10^{-6} \pm 0.01; \\c_2'' &= 9.35 \times 10^{-7} \pm 0.04.\end{aligned}$$

## II) Rhodianwasserstoff und Äthylchlorid.

Es zeigte sich, daß die Löslichkeit und Beständigkeit des Rhodianwasserstoffs in Äthylchlorid bedeutend geringer ist als in Äther. In 100 ccm Äthylchlorid von  $-48^\circ$  lösen sich nur 1.53 g Rhodianwasserstoff, in Äther ein Vielfaches davon. Diese verdünnte Äthylchlorid-Lösung ist bei tiefen Temperaturen beständig, zerfällt aber schon gegen  $0^\circ$ , und zwar gleich den konzentrierten ätherischen Lösungen unter Xanthanwasserstoff-, Cyanwasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Bildung, ohne daß Polymerisationsprodukte des Rhodianwasserstoffs entstünden. Ja, es zersetzen sich bei  $0^\circ$  sogar Äthylchlorid-Lösungen von ganz geringer Rhodianwasserstoff-Konzentration. Die Zersetzungsgeschwindigkeiten ergaben die Werte  $k_2' \sim 6 \times 10^{-3}$  in Äthylchlorid und  $k_2' = 3.18 \times 10^{-5}$  in Äther. Äthylchlorid kann Rhodianwasserstoff gegenüber als indifferentes Lösungsmittel gelten, während beim Äther sich noch andere Kräfte, voraussichtlich die Bildung eines Oxoniumsalzes, kundtun.

Aus den in der Tafel 2 niedergelegten Ergebnissen erkennt man die Zersetzlichkeit der sehr verdünnten Rhodianwasserstoff-Lösungen in Äthylchlorid.

Tafel 2.

Nr.	[HSCN] <sub>Anfang</sub> Mol/l	Gelbwertung nach Min.	Erstausscheidung von Xanthanwasserstoff	[HSCN] <sub>Ende</sub> Mol/l	Ver- suchs-t
1	0.0233	2600	3200	0.0010	} $0^\circ$
2	0.0466	3680	3950	0.0021	
3	0.0925	3780	4000	0.0032	
4	0.1528	3400	3970	0.0053	

## Beschreibung der Versuche.

Ausgangsmaterial für alle Versuche war der reine, feste Rhodianwasserstoff, dessen Darstellung wir früher beschrieben haben<sup>1)</sup>.

### I) Rhodianwasserstoff und Äther.

Die Probeentnahme für die Konzentrationsbestimmungen wurde mit einer auf  $0^\circ$  vorgekühlten 1-ccm-Pipette vorgenommen. Die Proben flossen in verd. Kalilauge, wobei die Pipettenspitze unter die Flüssigkeitsoberfläche tauchte. Es lag dann jedesmal ein Gemisch der Kaliumsalze des Rhodianwasserstoffes, Cyanwasserstoffes und Schwefelwasserstoffes in Lösung vor<sup>10)</sup>. Die Lösung wurde auf 100 ccm verdünnt und ein aliquoter Teil in ein mit Waschflaschenkopf versehenes Kölbchen gebracht, das mit einem Gefäß verbunden wurde, in dem sich schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Silbernitratlösung befand. Durch erschöpfendes Durchleiten von Kohlendioxyd durch das Kölbchen wurden Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff ausgeblasen und in der

<sup>10)</sup> Geringe Mengen Xanthanwasserstoff, die infolge seiner geringen Löslichkeit in Äther mit der Analysenprobe entnommen wurden, lieferten mit der Kalilauge geringe Mengen Zersetzungsprodukte, die bei der Auswertung der Analysenprodukte unberücksichtigt blieben.

Vorlage aufgefangen. Der Überschuß der vorgelegten Silbernitratlösung wurde nach Volhard zurücktitriert. Im Rückstand der mit  $\text{CO}_2$  behandelten Lösung wurde der Rhodanwasserstoff nach Volhard titriert. In einer weiteren Probe der auf 100 ccm gebrachten Lösung wurde der Schwefelwasserstoff jodometrisch bestimmt. Eine gute Kontrolle bildete die Bestimmung der Summe von Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff auf bromometrischem Wege<sup>11)</sup>.

Tafel 3.

Analysenergebnisse zur Kinetik des Rhodanwasserstoffes, des Cyanwasserstoffes und des Schwefelwasserstoffes.

1 Nr.	2 Zeit in Min.	3 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$ ( $\text{H}_2\text{S} + \text{HCN}$ )	4 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-AgNO}_3$ ( $\text{HSCN}$ )	5 ccm $n_{50}^{\circ}\text{-Jodlsg.}$ ( $\text{H}_2\text{S}$ )	6 ccm $n_{10}^{\circ}\text{-KBrO}_3$ ( $\text{H}_2\text{S} + \text{HSCN}$ )
0	0	0	20.49	0	20.50
1	157	1.202	18.64	2.380	19.12
2	302	1.732	17.95	3.841	18.72
3	865	2.635	16.46	5.280	17.52
4	1678	3.498	15.16	6.726	16.50
5	3090	4.761	13.58	9.640	15.51
6	4390	5.701	12.65	12.200	15.09
7	6255	6.786	11.55	15.237	14.60
8	10320	8.546	9.92	20.235	13.97
9	11580	8.895	9.51	21.075	13.72
10	12460	9.162	9.34	21.850	13.71
11	15350	9.963	8.53	24.230	13.38
12	19140	10.847	7.82	26.836	13.19
13	21030	11.203	7.47	27.750	13.02
14	24000	11.565	7.41	28.650	13.14
15	35000	11.565	7.41	28.651	13.13

1: Nummer der Einzelmessung, 2: Zeit einer Probeentnahme von 1 ccm äther. Lösung in Min., 3: 1 ccm äther. Lösung ergab nach erschöpfender Behandlung mit Kohlendioxyd den angegebenen Verbrauch ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitratlösung, entsprechend der Summe von Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff (Anwendung einer Mikrobürette), 4: Verbrauch an ccm  $n_{10}^{\circ}$ -Silbernitratlösung für 1 ccm äther. Lösung (Bestimmung des Rhodanwasserstoffes in der mit Kohlendioxyd behandelten Lösung nach Volhard), 5: Bestimmung des Schwefelwasserstoffes auf jodometrischem Wege in saurer Lösung: Verbrauch an ccm  $n_{50}^{\circ}$ -Jod für 1 ccm äther. Lösung (Anwendung einer mit  $n_{50}^{\circ}$ -Natriumthiosulfat gefüllten Mikrobürette), 6: Ergebnis der Bestimmung von Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zusammen nach der Methode von Treadwell und Mayr, Verbrauch an Titrierflüssigkeit für 1 ccm äther. Lösung.

Nachweis des gebildeten Xanthanwasserstoffes:

18.72, 48.63 mg Sbst.: 3.15, 8.23 ccm N ( $18^{\circ}$ ,  $21^{\circ}$ , 711 mm, 712 mm).

$\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{S}_3$ . Ber. N 18.65. Gef. N 18.47, 18.41.

## II) Rhodanwasserstoff und Äthylchlorid.

Zu kleinen, mit flüssiger Luft gekühlten Mengen Rhodanwasserstoff wurde das erforderliche Äthylchlorid ohne Erwärmen über Phosphorpentoxyd destilliert. Nach dem Einlassen getrockneter Luft wurde der Kolben vom Destillationsrechen abgenommen, mit einem Phosphorpentoxyd-Rohr gegen Feuchtigkeit geschützt und in ein Kältebad von  $0^{\circ}$  gebracht. Nach dem Tem-

<sup>11)</sup> Vergl. F. P. Treadwell u. C. Mayr, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **92**, 127 [1915].

peraturausgleich wurden die Proben mittels einer vorgekühlten 5-ccm-Pipette entnommen, der Inhalt in 20 ccm auf 0° gekühlte *n*-Kalilauge gegeben, wobei die Pipettenspitze unter deren Flüssigkeitsoberfläche eintauchte. Äthylchlorid wird unter diesen Bedingungen nicht verseift, so daß der Rhodianwasserstoff mit  $n_{10}$ -Silbernitrat nach Volhard titriert werden konnte.

Notiert wurden dann die Zeitpunkte der beginnenden Gelbfärbung und Trübung der Lösung. Kurz nach der Ausscheidung von Xanthanwasserstoff, der in Äthylchlorid noch schwerer löslich ist als in Äther, wurde der Rhodianwasserstoff-Gehalt erneut mittels  $n_{10}$ -Silbernitrat festgestellt. Zu diesem Zweck wurde die Flüssigkeitsoberfläche zur späteren Volumbestimmung der Lösung markiert und der Kolben mit einem Schliff mit Zu- und Ableitungsrohr versehen. Das Gasableitungsrohr führte in *n*-Kalilauge, die auf 0° gekühlt war. Nun wurde bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Luft durch die Lösung gesaugt, wobei Rhodianwasserstoff, Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff von der Kalilauge gebunden wurden, Äthylchlorid abdestillierte und der Xanthanwasserstoff im Kolben zurückblieb. Eine Stickstoffbestimmung identifizierte ihn als solchen.

30.34 mg Sbst.: 5.16 ccm N (20°, 710 mm).

$C_2H_2N_2S_3$ . Ber. N 18.65. Gef. N 18.51.

Die Trennung des Rhodianwasserstoffs von Cyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff wurde durch erschöpfendes Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung der „flüchtigen“ Bestandteile erreicht.

In Tafel 4 sind die Ergebnisse der Analysen und die Ausbeuten an Xanthanwasserstoff aufgeführt.

Tafel 4.

1	2	3	4	5	6	7	8
Nr	[HSCN] <sub>Anfang</sub> ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	[HSCN] in mg/25 ccm	Zeit der 2. Probe in Min.	ccm $n_{10}$ -AgNO <sub>3</sub>	[HSCN] in mg/25 ccm	mg Xanthan- wasserst.	Aus- beute
1	5.825	34.43	3270	0.250	1.48	16.9	60.6 %
2	11.651	68.85	3080	0.525	3.10	34.9	62.7 %
3	23.120	136.6	4080	0.800	4.73	74.0	66.3 %
4	38.190	225.6	4020	1.325	7.83	136.0	73.4 %

1: Nummern der Meßreihe, 2: Verbrauch an ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, bezogen auf 25 ccm Äthylchlorid-Lösung [HSCN]<sub>Anfang</sub>, 3: HSCN in mg/25 ccm Lösung (Anfangskonzentration), 4: Zeitpunkt einer nochmaligen Untersuchung auf den Rhodianwasserstoffgehalt der Lösung, 5: Verbrauch an ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>, bezogen auf 25 ccm Äthylchlorid-Lösung, [HSCN] zur Zeit *t* aus Spalte 4, 6: HSCN zur Zeit *t* in mg/25 ccm Lösung, 7: Je 25 ccm Lösung wurde die in dieser Spalte aufgeführte Anzahl mg Xanthanwasserstoff erhalten, 8: Ausb. an Xanthanwasserstoff in %, ber. nach der Gleichung  $3\text{HSCN} = \text{HCN} + C_2H_2N_2S_3$ .

Bezogen wurden die Mengenangaben auf die Differenz des Rhodianwasserstoffgehaltes zu Beginn und zu Ende des Versuches (Differenz der Werte von Spalten 3 und 6).

Die Ausbeutezahlen der Spalte 8 zeigen, daß der Gesamtumsatz nicht allein nach der eingangs erwähnten Gleichung vor sich geht, worauf auch die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs hinweist. Die Zahlen der Spalten 3 und 6 stehen mit den Konzentrationsangaben der Tafel 2 im Zusammenhang.