

## CHEMISCHE BERICHTE

80. Jahrg. Nr. 4

S. 279—362

Juli

48. **Gerhart Jander und Barbara Grüttner:** Über das Verhalten einiger Verbindungen des vier- und sechswertigen Schwefels in wasserfreier Blausäure, II. Mitteilung\*).

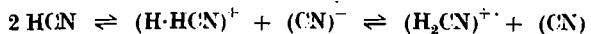
(Mitbearbeitet von Günther Scholz †.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 12. März 1945.)

Es wird gezeigt, daß das Schwefeldioxyd sowie das Schwefeltrioxyd sich im flüssigen Cyanwasserstoff als Lösungsmittel wie potentielle Elektrolyte „saurer“ Natur verhalten und sehr unbeständige Säurenanaloga bilden. Ferner wird die Solvolyse des Thionylechlorids in Blausäure erörtert. Eine gründliche Untersuchung des Verhaltens von Schwefelsäure in wasserfreier Blausäure zeigt, daß das Säurenanalogon in diesem Solvens ebenso wie im Lösungsmittel Wasser zwei Wasserstoff-Ionen, aber von unterschiedlicher Acidität, abzudissoziieren vermag.

Im Rahmen der Untersuchungen über die Chemie der in nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ anorganischen Lösungsmitteln gelösten Stoffe, deren Leitgedanken schon früher<sup>1)</sup><sup>2)</sup> ausführlich dargelegt worden sind, wurde auch in einer größeren Versuchsreihe die verflüssigte, wasserfreie Blausäure<sup>3)</sup> in den Kreis dieser Betrachtungen gezogen. Durch die Untersuchung zahlreicher Umsetzungen in wasserfreier Blausäure mit Hilfe der Konduktometrie und Potentiometrie sowie durch präparative Arbeiten konnte sichergestellt werden, daß das geringe Eigenleitvermögen der reinen verflüssigten Blausäure auf eine geringe Eigendissoziation nach dem Schema



zurückzuführen ist, und daß die in verflüssigter Blausäure gelösten Elektrolyte sich zueinander verhalten wie Säuren, Basen und Salze im System der wässrigen Lösungen. In Analogie zu den Verhältnissen in Wasser sind also entsprechend dem obigen Dissoziationsschema alle diejenigen Stoffe, die, in Blausäure gelöst,  $\text{H}^+$ -Ionen abzuspalten vermögen, als „Säurenanaloga“ und Stoffe, die den negativen Bestandteil des Lösungsmittels, im vorliegenden Falle also  $\text{CN}^-$ -Ionen, liefern, wie z. B. die Cyanide, als „Basenanaloga“ zu bezeichnen. Analog den Verhältnissen im „Aquosystem“ der Verbindungen konnten auch im „Cyanosystem“, „neutralisationenanaologe“ Reaktionen durchgeführt werden. Ebenso konnten die Erscheinungen der Solvolyse, der Amphoterie, der Solvatbildung sowie der Überführung potentieller Elektrolyte in wahre Elektrolyte festgestellt werden. Dabei wurde im wesentlichen folgende Arbeitsmethodik angewandt: Durch konduktometrische und potentiometrische Titrationen wurde zunächst die Reaktion der sich miteinander umsetzenden Stoffe verfolgt. Sprünge in den potentiometrischen bzw. Knicke in den konduktometrischen Kurven ergaben Hinweise auf Verbindungsbildungen, die schließlich, wenn irgend möglich, durch präparative Ansätze sichergestellt wurden.

In der vorliegenden Arbeit soll nun das Verhalten einiger Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen in wasserfreier Blausäure als Lösungsmittel, und zwar so-

\* I. Mitteil.: G. Jander u. G. Scholz, Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 163 [1943].

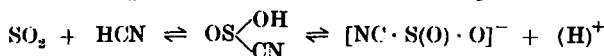
<sup>1)</sup> G. Jander u. K. H. Bandlow, Ztschr. physik. Chem. [A] 191, 321 [1943].

<sup>2)</sup> G. Jander, Naturwiss. 32, 169 [1944].

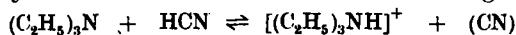
wohl solcher des vier-, als auch des sechswertigen Schwefels, im Zusammenhang dargestellt werden.

### Der vierwertige Schwefel.

a) Verhalten des Schwefeldioxyds in Blausäure: Gasförmiges Schwefeldioxyd wird von verflüssigter, wasserfreier Blausäure gut absorbiert, es erhöht aber die elektrische Leitfähigkeit des Lösungsmittels nur unbedeutend. In Analogie zum Verhalten des Schwefeldioxyds im Aquosystem der Verbindungen kann man diese geringfügige Erhöhung der Leitfähigkeit auf eine wenigstens teilweise erfolgende Reaktion mit dem Lösungsmittel nach dem Schema



zurückführen, wobei sich ein allerdings nur wenig dissoziiertes Säurenäologon, die Cyanoschweflige Säure, bildet. Ist diese Annahme richtig, so muß bei Zugabe eines Basenäologons zu einer Lösung von Schwefeldioxyd in Blausäure eine neutralisationenäologe Reaktion vor sich gehen. In der Tat findet man bei potentiometrischen Titrationen von in Blausäure gelöstem Schwefeldioxyd mit Triäthylamin, das sich ja mit dem Lösungsmittel unter Bildung von Triäthylammoniumcyanid, einem mittelstarken Basenäologon, umsetzt, nach



einen Sprung in der Titrationskurve. Die Lage des Sprungs ist jedoch

konzentrationsabhängig; mit Abnahme der Konzentration der zu titrierenden Lösungen an Schwefeldioxyd wandert der Sprung nach links, also nach kleineren molaren Verhältnissen von Basenäologon zu vorgelegtem Schwefeldioxyd. Bei Konzentrationen unter 0.05 Mol/l wird überhaupt keine Umsetzung mehr angezeigt. Bei Verwendung von Kaliumcyanid als Basenäologon wird jedoch auch bei kleineren Konzentrationen als 0.05 Mol Schwefeldioxyd/l Blausäure ein ausgeprägter Sprung in der Titrationskurve, und zwar bei einem Molverhältnis von Schwefeldioxyd zu Kaliumcyanid wie 1:1 erhalten (Abbildung 1). Damit ist die neutralisationenäologe Reaktion zwischen der primär gebildeten Cyanoschwefligen Säure

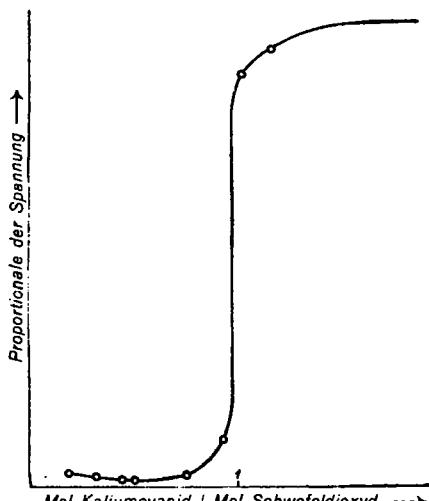
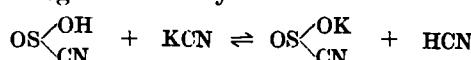


Abbildung 1.

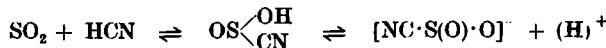
Potentiometrische Titration einer Lösung von 0.161 g Schwefeldioxyd in 50 ccm Blausäure mit Kaliumcyanid.

und dem Basenäologon Kaliumcyanid nach



wahrscheinlich gemacht.

Daß bei den kleinen Schwefeldioxyd-Konzentrationen eine Umsetzung mit Triäthylammoniumcyanid als mittelstarkem Basenanalogen potentiometrisch nicht angezeigt wird, liegt daran, daß das Gleichgewicht



bei weniger als 0.05 Mol Schwefeldioxyd/l so wenig  $\text{H}^+$ -Ionen liefert, daß bei Zugabe von Triäthylamin zu einer solchen Lösung das Ionenprodukt der Blausäure nicht überschritten wird, eine „Neutralisation“ also nicht stattfinden kann.

Es ist nun merkwürdig, daß bei konduktometrischen Titrationen sowohl mit Triäthylamin als auch mit Kaliumcyanid keine eindeutigen Knickpunkte beobachtet werden. Alle, auch die bei höheren Konzentrationen der vorgelegten Blausäure an Schwefeldioxyd beobachteten Kurven, verlaufen in einem konvexen Bogen nach oben; bei Verwendung von Kaliumcyanid gehen sie schließlich in eine Parallelle zur Abszisse, die die Sättigung der Lösung an Kaliumcyanid anzeigt, über.

Es konnte nun bei den Titrationen mit Kaliumcyanid beobachtet werden, daß die Lösungen zunächst klar blieben, daß sich aber bei Zugabe von knapp einem Mol Kaliumcyanid pro Mol Schwefeldioxyd ein Niederschlag ausschied. Präparative Ansätze zu dem Zweck, größere Mengen dieses Niederschlages zu gewinnen, wurden nun so vorgenommen, daß zu einer Lösung von 200 mg in Blausäure gelöstem Schwefeldioxyd unter Rühren nach und nach 200 mg Kaliumcyanid hinzugefügt wurden. Es konnten so etwa 100 mg einer einheitlichen krystallinen Substanz gewonnen werden, bei der nach dem Auswaschen mit reiner Blausäure und nach kurzem Trocknen zunächst kein Blausäuregeruch mehr feststellbar war. Nach kurzem Stehen an der Luft jedoch roch die Substanz wieder intensiv nach Blausäure. Analysen verschiedener Ansätze ergaben, wie die Tafel zeigt, mit befriedigender Genauigkeit eine Zusammensetzung gemäß der Formel  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{HCN}$ .

#### Tafel.

Analyse des bei der Reaktion von Kaliumcyanid mit in Blausäure gelöstem Schwefeldioxyd ausfallenden Niederschlags.

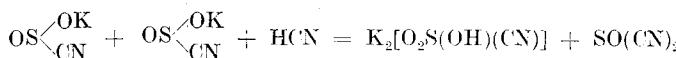
	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{SO}_2$	HCN	Mol.-Verhältnis $\text{K}_2\text{O} : \text{SO}_2 : \text{HCN}$
Gefundene Werte:	45.3	36.0	—	—
	47.5	40.6	—	—
	50.0	35.0	—	—
	46.5	38.8	12.9	1.03 : 1.27 : 1.00
	44.4	41.5	14.7	1.00 : 1.38 : 1.15
Ber. für $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HCN}$ :	50.84	34.58	14.58	1 : 1 : 1

Es handelt sich also anscheinend um ein äußerst feuchtigkeitsempfindliches und leicht zersetzliches solvatisiertes Kaliumsulfit,  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HCN}$ , oder um das Dikaliumsalz  $\text{K}_2[\text{O}_2\text{S}(\text{OH})(\text{CN})]$  einer Cyanoschwefeligen Säure  $\text{HO} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \text{OH}$

Während also die potentiometrischen Titrationen eine Umsetzung von Basenanalogen mit Schwefeldioxyd in einem molaren Verhältnis von 1:1 andeuten, verlangt der mehrfach wiederholte präparative Ansatz ein Verhältnis von Kaliumcyanid : Schwefeldioxyd = 2:1 bei der Umsetzung. Um diese beiden widersprechenden Befunde miteinander in Einklang zu bringen, muß man annehmen, daß primär tatsächlich eine Reaktion gemäß



erfolgt, die sich auch in den potentiometrischen Titrationskurven ausdrückt. Das Kaliumsalz der Cyanoschwefligen Säure ist jedoch offenbar nicht beständig, sondern zersetzt sich unter Bildung von Kaliumsulfit, das sich in der Lösung solvatisiert und dann zum Teil ausfällt. Für die Zersetzungsreaktion könnte das Schema



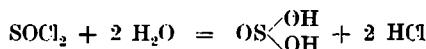
vorgeschlagen werden, wonach 2 Mol. des Salzes unter Austausch einer CN-Gruppe gegen eine OK-Gruppe Kaliumsulfit und Thionyleyanid bilden. Für die Richtigkeit dieses Reaktionsschemas liegen aber keineswegs ausreichende Beweise vor, insonderheit nicht für die Bildung des Thionylecyanids, das sich bisher noch auf keine Art und Weise hat fassen lassen. Vielleicht ist einstweilen der Annahme einer intermediären Bildung des Dikaliumsalzes einer Cyanoschwefligen Säure  $\text{H}_2[\text{O}_2\text{S}(\text{OH})(\text{CN})]$  gegenüber der Annahme des Vorliegens eines einfachen Blausäuresolvats des Kaliumsulfits  $\text{K}_2\text{SO}_3 \cdot \text{HCN}$  deswegen der Vorzug zu geben, weil sich wasserfreies Kaliumsulfit in Blausäure nicht von selbst solvatisiert.

b) Verhalten des Thionylchlorids in Blausäure: Eine nähere Untersuchung des Thionylchlorids bezüglich seines Verhaltens in wasserfreier Blausäure bot vielfachen Anreiz, einmal, um die Solvolyse anorganischer Säurechloride an einem Beispiel kennenzulernen, nachdem bisher nur die Solvolyse organischer Säurechloride untersucht worden war\*). Weiterhin lag es durchaus im Bereich der Möglichkeit, durch partielle Solvolyse des Thionylchlorids zum Thionyleyanochlorid zu kommen; schließlich hofften wir, durch vollständige Solvolyse des Thionylchlorids in Blausäure zu einer bequemen Darstellung des Thionylecyanids zu gelangen, eines Stoffes, dessen Darstellung bisher nur von H. Gall<sup>3)</sup> beschrieben worden ist. Wenn sich auch keine unserer Erwartungen erfüllte, so seien doch im folgenden die Ergebnisse der Versuche über das Verhalten des Thionylchlorids in Blausäure beschrieben.

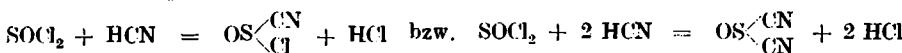
Thionylchlorid ist in Blausäure recht gut löslich, die Leitfähigkeit einer derartigen Lösung ist allerdings minimal. Im Laufe von Tagen nimmt jedoch die Leitfähigkeit etwas zu und die Lösung wird gelblich, während sich ein geringer, äußerst feiner Niederschlag bildet. Es muß also eine langsame Reaktion des

\* Ztschr. angew. Chem. 41, 683 [1928].

Thionylchlorids mit dem Lösungsmittel vor sich gehen. Analog der Hydrolyse des Thionylchlorids nach



hat die Solvolyse nach



einige Wahrscheinlichkeit, wobei nach den Beobachtungen von L. Kahnenberg und H. Schlundt<sup>4)</sup> der entstehende Chlorwasserstoff bzw. dessen Reaktionsprodukte mit dem Lösungsmittel für die langsame Zunahme der Leitfähigkeit verantwortlich zu machen wären.

Es lag nahe, die Solvolysereaktion, die offenbar wegen der geringen Cyan-Ionen-Konzentration in der reinen Blausäure nur zögernd vor sich geht, durch Vermehrung der Cyan-Ionen weiterzutreiben. Dabei ergibt sich noch bei der Verwendung des Basenanalogs Kaliumcyanid der Vorteil, daß der Chlorwasserstoff durch Ausfällung als in Blausäure wenig lösliches Kaliumchlorid weitgehend aus dem Gleichgewicht herausgenommen wird. Dadurch muß die Reaktion noch weiter nach der rechten Seite der Solvolysegleichung gedrückt werden. Die potentiometrische Verfolgung der durch Zugabe von Kaliumcyanid erzwungenen Solvolysereaktion ergab jedoch keine Klarheit, da die Lage des Sprungs konzentrationsabhängig ist; ebenso ergaben konduktometrische Titrationen von Thionylchlorid-Lösungen in Blausäure einen gebogenen, wenig charakteristischen Kurvenverlauf, der durch die Löslichkeit und das Leitvermögen des entstehenden Kaliumchlorids bestimmt ist.

Es gelang nun eine teilweise Aufklärung des Reaktionsverlaufes auf präparativem Wege. Bei Ansätzen in konzentrierterer Lösung nämlich, bei denen schon 1 Mol. Kaliumcyanid pro 1 Mol. Thionylchlorid die Sättigungskonzentration des Kaliumcyanids in Blausäure überstiegen hätte, bei denen aber mehr als 2 Mol. Kaliumcyanid auf 1 Mol. Thionylchlorid angewandt worden waren, fand sich stets neben dem restlichen nicht umgesetzten Kaliumcyanid Kaliumchlorid im Niederschlag. Aus der Menge des bei der Umsetzung gebildeten Kaliumchlorids, von dem ein Teil gelöst blieb, ließ sich berechnen, daß die Solvolyse des Thionylchlorids noch nicht vollständig verlaufen war. Es bestand also die Möglichkeit, daß bei der Reaktion neben Thionylcyanid auch Thionylecyanochlorid entstanden war.

Leider ließen sich das Thionylecyanochlorid sowie das Thionylecyanid, deren Bildung durch die oben beschriebenen Titrationen und präparativen Versuche wahrscheinlich gemacht worden ist, aus ihrer Lösung in Blausäure nicht isolieren. Beim Abdestillieren der überschüssigen Blausäure werden sie anscheinend thermisch zersetzt.

#### Der sechswertige Schwefel.

a) Das Verhalten des Schwefeltrioxyds in Blausäure: In der bereits mehrfach erwähnten früheren Arbeit<sup>5)</sup> haben wir das Verhalten der Auf-

<sup>4)</sup> Journ. physic. Chem. 6, 447 [1902].

<sup>5)</sup> Vergl. in<sup>4)</sup>, S. 206.

lösungen von Schwefeltrioxyd in wasserfreier Blausäure bereits kurz behandelt. Diese Untersuchungen sind von uns nun wieder aufgenommen und erweitert worden. Im folgenden soll das Verhalten der Lösungen von Schwefeltrioxyd zusammenhängend dargestellt werden.

Löst man Schwefeltrioxyd in Blausäure, so beobachtet man ein Ansteigen der Leitfähigkeit dieser Lösung, bis sich nach etwa 30 Min. ein konstanter Endwert eingestellt hat. Das Schwefeltrioxyd reagiert also mit dem Lösungsmittel Blausäure. Die quantitative, reaktionskinetische Untersuchung der Reaktion erwies<sup>5)</sup>, wie auch nochmals bestätigt werden konnte, eindeutig, daß sie den Charakter einer monomolekularen bzw. pseudomonomolekularen Reaktion hat. Die Reaktion zwischen dem Schwefeltrioxyd und der Blausäure muß also folgendermaßen formuliert werden:



Der pseudomonomolekulare Charakter dieser Reaktion ist eindeutig, da sie in einem großen Überschuß von Blausäure verläuft und deren Konzentration während der Versuchsdauer als konstant angesehen werden kann.

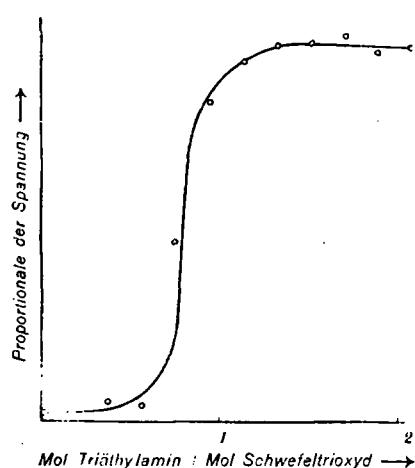


Abbildung. 2.

Potentiometrische Titration einer „ausreagierten“ Lösung von 0.155 g Schwefeltrioxyd in 35 ccm Blausäure mit Triäthylamin.

so erhält man eine Kurve, die zwei Sprünge aufweist. Diese Kurve ist reproduzierbar, ihre Deutung ist noch nicht gelungen. Es steht jedoch fest, daß das Auftreten von zwei Sprüngen bei der Titration nicht auf die Bildung einer zwei- oder mehrbasischen Cyanoschwefelsäure etwa der Form  $\text{H}_2[\text{O}_2\text{SO}(\text{CN})_2]$  oder  $\text{H}_3[\text{O}_2\text{S}(\text{CN})_3]$  zurückgeführt werden kann.

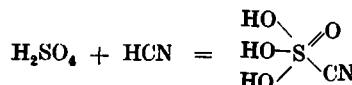
Die Verhältnisse bei den Lösungen von Schwefeltrioxyd in flüssigem Cyanwasserstoff liegen also anders als wir — teilweise auf Grund der früheren

In einer ausreagierten Lösung von Schwefeltrioxyd in Blausäure müßte sich also ein Säurenanalogen vorfinden, die Cyanoschwefelsäure. Dieses Säurenanalogen ist ein „basisch“, es müßte also zu seiner „Neutralisation“ ein Äquivalent Basenanalogen verbraucht werden. Das wird auch durch den Versuch bestätigt, wie die Abbild. 2 zeigt, die die potentiometrische Titration einer ausreagierten Lösung von Schwefeltrioxyd in Blausäure unter Verwendung von Silberelektroden wiedergibt.

Die Kurve zeigt einen deutlichen Potentialsprung. Zu dem gleichen Ergebnis führt die Beobachtung, daß eine solche Lösung von Cyanoschwefelsäure nach Zusatz von etwas mehr als einem Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Säurenanalogen zu verharzen beginnt. Titriert man jedoch eine ausreagierte Lösung von Schwefeltrioxyd mit Triäthylamin bei Benutzung von Kupferelektroden,

Angaben von Kahlenberg und Schlundt<sup>4)</sup> — bisher angenommen und auch kürzlich<sup>5)</sup> mitgeteilt haben. Anscheinend ist die Cyanoschwefelsäure eine recht instabile Verbindung; ihre Auflösung in Cyanwasserstoff trübt sich bei längerem Stehen unter Feuchtigkeitsausschluß, und es treten unkontrollierbare Nebenreaktionen auf. Unter Umständen scheint sogar eine Reduktion des Schwefeltrioxyds zum Schwefeldioxyd möglich zu sein.

b) Das Verhalten der in Blausäure gelösten Schwefelsäure: Auch über das Verhalten der Schwefelsäure in wasserfreier Blausäure ist vor einiger Zeit<sup>7)</sup> schon kurz berichtet worden. Es wurde damals folgendes festgestellt: Reine, 100-proz. Schwefelsäure ist in wasserfreier Blausäure gut löslich; derartige Lösungen besitzen aber nur ein geringes Leitvermögen für den elektrischen Strom. Wechselseitige konduktometrische Titrationen von Schwefelsäure einerseits und den Basenanaloga Kaliumcyanid, Triäthylamin und Propylamin andererseits zeigen, daß die in wasserfreier Blausäure gelöste Schwefelsäure als „zweibasisches“ Säurenanalogon fungiert. Die schwefelsauren Salze des substituierten Ammoniums sind in Blausäure gut löslich, ebenso Kaliumhydrogensulfat, während neutrales Kaliumsulfat praktisch unlöslich ist. Diese beiden letzteren Kaliumsalze konnten auch durch Zugeben von entsprechenden Mengen Schwefelsäure zu Lösungen von Kaliumcyanid in Blausäure — das erstere nach Abdunsten des Lösungsmittels — isoliert und identifiziert werden. Darüber hinaus ließ jedoch eine potentiometrische Titration von Schwefelsäure mit dem Basenanalogen Triäthylamin auf einen „dreibasischen“ Charakter der in Blausäure gelösten Schwefelsäure schließen. Als Erklärung dafür nahmen wir an, daß das Lösungsmittel Blausäure imstande wäre, eines der im Schwefelsäure-Molekül noch vorhandenen doppelt gebundenen Sauerstoffatome nach dem Schema



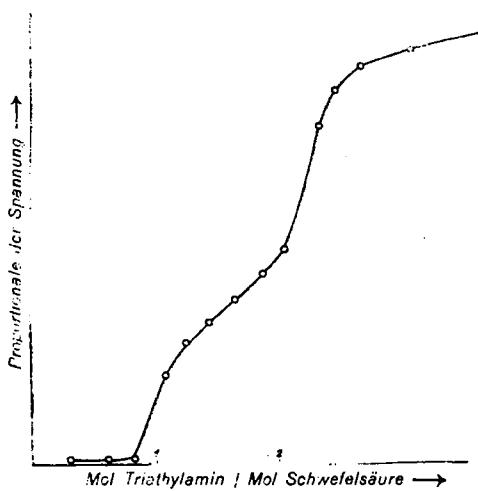
aufzurichten. Diese Annahme schien gestützt zu werden durch die späteren Befunde<sup>8)</sup>, daß sich auch bei einer potentiometrischen Titration von in Blausäure gelöster Schwefelsäure mit Kaliumcyanid erst bei einem molaren Verhältnis 1 : 3 von Schwefelsäure zu Basenanalogen ein deutlicher Potentialprung zeigte und daß bei dieser Reaktion ein salzartiger Stoff ausfiel, der bei der Analyse eine Zusammensetzung  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{KCN}$  ergab. Alle diese Befunde waren wichtig genug, um eine erneute experimentelle Überarbeitung dieses gesamten Fragenkomplexes zu rechtfertigen. Die hierbei gemachten Beobachtungen bringen tatsächlich Klarheit über das Verhalten der in Blausäure gelösten Schwefelsäure.

Zunächst wurden die potentiometrischen Titrationen von in Blausäure gelöster Schwefelsäure mit Triäthylamin wiederholt. Verwendet man dabei wie bisher Kupferelektroden, so werden wiederum drei Potentialsprünge erhalten, und zwar bei einem molaren Verhältnis von Schwefelsäure zu Amin wie

<sup>4)</sup> Vergl. in \*), S. 204. <sup>5)</sup> Vergl. in \*), S. 180 usw., S. 209; ferner in \*), S. 177.

<sup>6)</sup> Vergl. in \*), S. 177.

1:1, 1:2 und etwa 1:3. Die beiden letzten Sprünge sind ziemlich verwaschen; die Kurven sind auch nicht allzu gut reproduzierbar; oftmals streuen die Meßpunkte so stark, daß sich keine eindeutige Kurve hindurchlegen läßt. Anders, wenn man Silberelektroden bei der Titration verwendet. Man erhält dann sehr gut reproduzierbare Kurven ohne wesentliche Streuung der Meßpunkte, die aber, wie Abbild. 3 zeigt, nur zwei Potentialsprünge, und zwar bei einem Molverhältnis von Schwefelsäure zu Triäthylamin wie 1:1 und 1:2 aufweisen. Die Lage der Sprünge ist unabhängig von der ursprünglichen Konzentration der Lösung an Schwefelsäure.



Abbild. 3.

Potentiometrische Titration einer Lösung von 0.173g Schwefelsäure in 50ccm Blausäure mit Triäthylamin unter Verwendung von Silberelektroden.

Kaliumcyanid, so ergeben sich besondere Schwierigkeiten wegen der Schwierlichkeit des neutralen Kaliumsulfats in verflüssigter Blausäure. Bei jeder Eingabe von Kaliumcyanid umgibt sich jedes Körnchen des Stoffes augenblicklich mit einer Hülle von Kaliumsulfat, die das noch nicht umgesetzte Kaliumcyanid im Innern des Körnchens vor der Umsetzung schützt. Es dauert dann sehr lange, bis so alles Kaliumcyanid umgesetzt ist; eine Titration von Schwefelsäure in Blausäure mit Kaliumcyanid dauert unter diesen Umständen etwa 7 bis 9 Stunden. Da bis zum Verbrauch von zwei Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure das Potential ziemlich konstant bleibt (s. Abbild. 4), hat man auch in der Beobachtung des Potentials keinen Anhalt dafür, ob die Eingabe durchreagiert hat oder nicht. Es war nun interessant zu beobachten, daß bei Verwendung von Silber an Stelle des Kupfers als Elektrodenmaterial die beendete Umsetzung sicherer angezeigt wird. Man erhält dann bei der auch jetzt noch langwierigen Titration eine Kurve, wie sie in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Bei einem molaren Verhältnis 1:1 von Kaliumcyanid zu vorgelegter Schwefelsäure erhält man einen sehr kleinen Potentialanstieg, der die Bildung des sauren Kaliumsulfats anzeigt, während bei 2 Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure ein gut ausgeprägter Potentialsprung zu beobachten ist, der dem neutralen Kaliumsulfat zuzuordnen ist. Hinweise auf einen „dreibasischen“ Charakter der Schwefelsäure finden sich also nicht in der Kurve.

Schließlich sind wir nochmals daran gegangen, die Niederschläge, die man bei Zugabe von zwei und mehr Mol. Kaliumcyanid zu einer Lösung von Schwefel-

Verwendet man zum Titrieren der in Blausäure gelösten Schwefelsäure das Basenanalagon Kaliumcyanid, so ergeben sich besondere Schwierigkeiten wegen der Schwierlichkeit des neutralen Kaliumsulfats in verflüssigter Blausäure. Bei jeder Eingabe von Kaliumcyanid umgibt sich jedes Körnchen des Stoffes augenblicklich mit einer Hülle von Kaliumsulfat, die das noch nicht umgesetzte Kaliumcyanid im Innern des Körnchens vor der Umsetzung schützt. Es dauert dann sehr lange, bis so alles Kaliumcyanid umgesetzt ist; eine Titration von Schwefelsäure in Blausäure mit Kaliumcyanid dauert unter diesen Umständen etwa 7 bis 9 Stunden. Da bis zum Verbrauch von zwei Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure das Potential ziemlich konstant bleibt (s. Abbild. 4), hat man auch in der Beobachtung des Potentials keinen Anhalt dafür, ob die Eingabe durchreagiert hat oder nicht. Es war nun interessant zu beobachten, daß bei Verwendung von Silber an Stelle des Kupfers als Elektrodenmaterial die beendete Umsetzung sicherer angezeigt wird. Man erhält dann bei der auch jetzt noch langwierigen Titration eine Kurve, wie sie in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Bei einem molaren Verhältnis 1:1 von Kaliumcyanid zu vorgelegter Schwefelsäure erhält man einen sehr kleinen Potentialanstieg, der die Bildung des sauren Kaliumsulfats anzeigt, während bei 2 Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure ein gut ausgeprägter Potentialsprung zu beobachten ist, der dem neutralen Kaliumsulfat zuzuordnen ist. Hinweise auf einen „dreibasischen“ Charakter der Schwefelsäure finden sich also nicht in der Kurve.

Verwendet man zum Titrieren der in Blausäure gelösten Schwefelsäure das Basenanalogen Kaliumcyanid, so ergeben sich besondere Schwierigkeiten wegen der Schwierlichkeit des neutralen Kaliumsulfats in verflüssigter Blausäure. Bei jeder Eingabe von Kaliumcyanid umgibt sich jedes Körnchen des Stoffes augenblicklich mit einer Hülle von Kaliumsulfat, die das noch nicht umgesetzte Kaliumcyanid im Innern des Körnchens vor der Umsetzung schützt. Es dauert dann sehr lange, bis so alles Kaliumcyanid umgesetzt ist; eine Titration von Schwefelsäure in Blausäure mit Kaliumcyanid dauert unter diesen Umständen etwa 7 bis 9 Stunden. Da bis zum Verbrauch von zwei Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure das Potential ziemlich konstant bleibt (s. Abbild. 4), hat man auch in der Beobachtung des Potentials keinen Anhalt dafür, ob die Eingabe durchreagiert hat oder nicht. Es war nun interessant zu beobachten, daß bei Verwendung von Silber an Stelle des Kupfers als Elektrodenmaterial die beendete Umsetzung sicherer angezeigt wird. Man erhält dann bei der auch jetzt noch langwierigen Titration eine Kurve, wie sie in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Bei einem molaren Verhältnis 1:1 von Kaliumcyanid zu vorgelegter Schwefelsäure erhält man einen sehr kleinen Potentialanstieg, der die Bildung des sauren Kaliumsulfats anzeigt, während bei 2 Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure ein gut ausgeprägter Potentialsprung zu beobachten ist, der dem neutralen Kaliumsulfat zuzuordnen ist. Hinweise auf einen „dreibasischen“ Charakter der Schwefelsäure finden sich also nicht in der Kurve.

Verwendet man zum Titrieren der in Blausäure gelösten Schwefelsäure das Basenanalogen Kaliumcyanid, so ergeben sich besondere Schwierigkeiten wegen der Schwierlichkeit des neutralen Kaliumsulfats in verflüssigter Blausäure. Bei jeder Eingabe von Kaliumcyanid umgibt sich jedes Körnchen des Stoffes augenblicklich mit einer Hülle von Kaliumsulfat, die das noch nicht umgesetzte Kaliumcyanid im Innern des Körnchens vor der Umsetzung schützt. Es dauert dann sehr lange, bis so alles Kaliumcyanid umgesetzt ist; eine Titration von Schwefelsäure in Blausäure mit Kaliumcyanid dauert unter diesen Umständen etwa 7 bis 9 Stunden. Da bis zum Verbrauch von zwei Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure das Potential ziemlich konstant bleibt (s. Abbild. 4), hat man auch in der Beobachtung des Potentials keinen Anhalt dafür, ob die Eingabe durchreagiert hat oder nicht. Es war nun interessant zu beobachten, daß bei Verwendung von Silber an Stelle des Kupfers als Elektrodenmaterial die beendete Umsetzung sicherer angezeigt wird. Man erhält dann bei der auch jetzt noch langwierigen Titration eine Kurve, wie sie in Abbild. 4 wiedergegeben ist. Bei einem molaren Verhältnis 1:1 von Kaliumcyanid zu vorgelegter Schwefelsäure erhält man einen sehr kleinen Potentialanstieg, der die Bildung des sauren Kaliumsulfats anzeigt, während bei 2 Mol. Kaliumcyanid pro Mol. Schwefelsäure ein gut ausgeprägter Potentialsprung zu beobachten ist, der dem neutralen Kaliumsulfat zuzuordnen ist. Hinweise auf einen „dreibasischen“ Charakter der Schwefelsäure finden sich also nicht in der Kurve.

säure in Blansäure erhält, zu untersuchen. Während bei den älteren Versuchen<sup>9)</sup> die Umsetzung in einem durch Schliffstopfen verschlossenen Erlen-

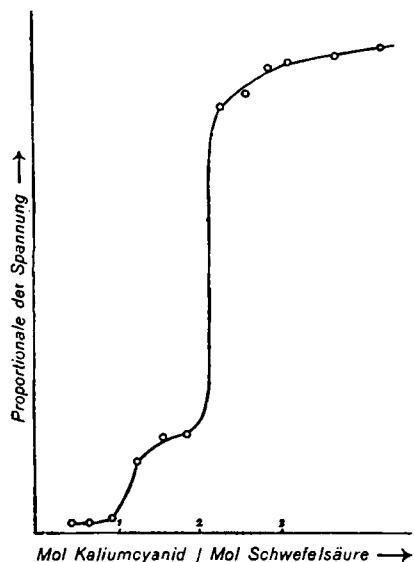


Abbildung 4.

### Potentiometrische Titration von 0.0993 g Schwefelsäure in 40 ccm Blausäure mit Kaliumcyanid unter Verwendung von Silberelktroden.

etwa 90% Kaliumsulfat und 10% nicht in Lösung gegangenes Kaliumcyanid.

Zusammenfassend ist also zu sagen: Aus potentiometrischen Titrationen mit Triäthylanin und Kaliuncyanid bei Verwendung von Silberelektroden ergibt sich eindeutig ein „zweibasischer“ Charakter der in Blausäure gelösten Schwefelsäure. Kupferelektroden sprechen offenbar in Gegenwart von Schwefelsäure nicht konzentrationsrichtig auf Cyan-Ionen an. Auch bei präparativen Ansätzen lassen sich nur 2 Mol. Basenanalogen mit 1 Mol. Schwefelsäure zur Reaktion bringen, sowohl wenn man die Schwefelsäure zuerst löst, als auch beim Zugeben von Schwefelsäure zur Lösung von Kaliuncyanid in Blausäure. Es ist jedoch bemerkenswert, daß bei der in Blausäure gelösten Schwefelsäure im Gegensatz zum Lösungsmittel Wasser die beiden H-Atome durchaus unterschiedliche Dissoziationskonstanten zeigen müssen, wie aus der potentiometrischen Titration mit Triäthylanin (Abbild. 3) hervorgeht, wo zwei deutlich von einander abgesetzte Potentialsprünge auftreten.

Es muß noch kurz erwähnt werden, daß die Schwefelsäure dem Lösungsmittel Blausäure gegenüber kaum oxydierende Eigenschaften zeigt. Überläßt man nämlich eine Lösung von Schwefelsäure in Blausäure bei Zimmertemperatur etwa 3 Tage sich selbst, so kann man nach dem Eingießen in wäsr. Salzsäure nur Spuren von Schwefliger Säure nachweisen.

<sup>8)</sup> Vergl. in <sup>2)</sup>, S. 176.

## Schlußfolgerungen.

Die Untersuchung des Verhaltens von Thionylchlorid, Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure in wasserfreier Blausäure als Lösungsmittel in der vorliegenden Abhandlung geschah einmal unter dem Gesichtspunkt, die Chemie der verschiedenen Verbindungen des vier- und sechswertig positiven Schwefels in diesem „wasserähnlichen“ Solvens kennenzulernen und miteinander zu vergleichen. Ferner aber sollten dabei diese verschiedenen Säuren bzw. potentiellen Elektrolyte saurer Natur hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber den beiden Lösungsmitteln „Blausäure“ und „Wasser“ vergleichend betrachtet werden.

Das Säurechlorid Thionylchlorid hydrolysiert in Wasser — auch ohne Zugabe einer Lauge — sofort und vollständig, wobei unter Verbrauch von 2 Mol. Wasser pro Mol. Thionylchlorid 2 Mol. Chlorwasserstoff und 1 Mol. Schweflige Säure gebildet werden. In wasserfreier Blausäure als Solvens hingegen verläuft die Solvolyse offenbar nur partiell, auch wenn durch Zugabe eines Basenanalogs, z. B. Kaliumcyanid, die Cyanionen-Konzentration vermehrt und die Chlorwasserstoff-Konzentration durch Ausfällung als Kaliumchlorid vermindert werden. In konzentrierterer Lösung bei Zusatz von Kaliumcyanid erleidet das Thionylchlorid zu etwa 75 % Solvolyse. Präparativ gelang es bisher nicht, das Thiouleyanochlorid oder ein anderes Solvolyseprodukt zu erhalten.

Das Schwefeldioxyd stellt in bezug auf Wasser als Lösungsmittel ein Säureanhydrid dar; es erhält durch Reaktion mit dem Solvens den Charakter einer zweibasischen Säure. Nach unseren Untersuchungen findet nun zwischen dem Schwefeldioxyd und dem Lösungsmittel Blausäure eine vollkommen analoge Reaktion statt, die jedoch nur ein „einbasisches“ Säureanalogon, die Cyanoschweflige Säure, liefert, wie potentiometrische Titrationen von Schwefeldioxyd-Auflösungen in Blausäure mit Kaliumcyanid gezeigt haben. Die Cyanoschweflige Säure  $H[O_2S(CN)]$  scheint nur in Lösungen von Blausäure zu existieren, ebenso wie die Schweflige Säure nur in Lösungen von Wasser. Das Kaliumsalz dieser Cyanoschwefligen Säure ist, auch in Lösung, anscheinend nicht sehr stabil; es zerfällt sehr leicht unter Bildung eines Stoffes von der Zusammensetzung  $K_2SO_3 \cdot HCN$ , also eines solvatisierten Kaliumsulfits oder des Dikaliumsalzes einer etwas anders gebauten Cyanoschwefligen Säure  $\begin{matrix} HO \\ | \\ HO-S-CN \end{matrix}$ . Der Mechanismus dieser Zerfalls-

reaktion konnte jedoch bisher nicht geklärt werden.

Die Schwefelsäure stellt im Solvens Wasser eine starke, zweibasische Säure dar; bei der sauren Wasserstoffatome werden ziemlich gleichmäßig abdissoziiert. Im Gegensatz dazu sind die säurenanalogen Eigenschaften der in Blausäure gelösten Schwefelsäure erheblich schwächer ausgeprägt. Die Schwefelsäure ist aber auch in Blausäure als Lösungsmittel eindeutig „zweibasisch“, eine Aufrichtung eines der beiden doppelt an den Schwefel gebundenen Sauerstoffatome durch das Lösungsmittel findet nicht statt. Der Dissoziationsgrad der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure ist dabei so unterschiedlich, daß bei der potentiometrischen Titration mit dem mittelstarken Basenanalogen Triäthylamin zwei deutlich voneinander abgesetzte Potentialsprünge auftreten.

Das Schwefeltrioxyd, welches bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel das Anhydrid der Schwefelsäure ist, spielt anscheinend dem Lösungsmittel Blausäure gegenüber eine ähnliche Rolle. In einer relativ langsam verlaufenden Reaktion wird das Schwefeltrioxyd, welches in Blausäure eingetragen ist, zu einer ein-„basischen“ Cyanoschwefelsäure umgesetzt, die recht unbeständig ist. Ihr Kaliumsalz konnte noch nicht dargestellt werden.

## Beschreibung der Versuche.

Zur Durchführung der potentiometrischen Titrationen benutzten wir die Anordnung der gebremsten Elektrode mit praktisch verhinderter Diffusion nach Erich Müller<sup>10)</sup>.

<sup>10)</sup> Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse, 6. Aufl., Theodor Steinkopf, Dresden u. Leipzig 1942, S. 107 usw.

In die zu titrierende Flüssigkeit taucht ein Glasrohr, das nach unten zu capillar verjüngt ist, ein. In diesem Glasrohr befindet sich ein Metalldraht als konstante Bezugselektrode; da die Lösung im Glasrohr mit der übrigen Lösung nur durch die capillare Öffnung in Verbindung steht, findet praktisch keine Diffusion statt und die Elektrode behält das ursprüngliche Potential während des gesamten Verlaufs der Titration annähernd bei. Als Indicatorelektrode taucht ein zweiter Draht aus dem gleichen Metall unmittelbar in die Titrationslösung. Sein Potential ist dann abhängig von der Zusammensetzung der Lösung während der Titration. Als Elektrodenmaterial verwandten wir im allgemeinen Kupfer, von dem anzunehmen ist, daß es vermittelst einer feinen Kupfercyanidschicht auf CN-Ionen anspricht. Bei der Titration von Schwefelsäure in Blausäure mußten jedoch, wie bereits ausdrücklich betont, Silberelektroden verwendet werden.

Die Titrationslösung war, was bei den zum Teil recht langwierigen Titrationen unbedingt erforderlich ist, vor dem Zutritt von Luftfeuchtigkeit vollständig geschützt. Der Rührer hatte eine Quecksilberdichtung, die Elektroden waren luftdicht eingeführt. Der Gasraum über der Lösung kommunizierte lediglich mit der Außenluft durch eine Öffnung, die mit einem Trockenröhren mit Diphosphorpentoxid-Füllung versehen war. Diese Vorrichtung hat den Zweck, beim Auftreten von Wärmeeffekten das Hineindringen der Lösung in die Capillare mit der Bezugselektrode zu verhindern. Ein Ansatz an dem Gefäß erlaubte das Einbringen fester Stoffe (Kaliumcyanid) bzw. die luftdichte Einführung der capillar ausgezogenen Auslaufspitze einer Bürette (1 ccm Inhalt) zum Titrieren mit Flüssigkeiten (z. B. Triäthylamin). Das Schwefeldioxyd wurde mittels einer Gasbürette mit Quecksilberfüllung eingegossen.

Die konduktometrischen Titrationen wurden mit einer Apparatur von Ruhstrat, Göttingen, mit Wechselstromgalvanometer<sup>11)</sup> durchgeführt. Wir bevorzugten die sog. Nullmethode, da die Anwendung der Ausschlagmethode jeweils einige Probetitrationen nötig gemacht hätte. Als Leitfähigkeitsgefäß benutzten wir ein sog. Umlaufgefäß<sup>12)</sup> mit hoher Zellkonstante, dessen Elektroden platinert waren. Bei der Benutzung normaler Leitfähigkeitsgefäße treten beim Arbeiten mit verflüssigter Blausäure als Lösungsmittel leicht Störungen infolge Polarisation auf. Rührung und Reagenszugabe wurden unter Ausschluß der Luftfeuchtigkeit entsprechend der potentiometrischen Meßanordnung durchgeführt.

#### 49. Günther O. Schenck: Über Autoxydation in der Furanreihe, III. Mitteil.\*): Ein allgemeines Schema der Autoxydation von Furancen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Halle/Saale.]

(Eingegangen bei der Redaktion der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 2. März 1945.)

Eine für Furane charakteristische Autoxydationsreaktion wird beschrieben. Sie erfolgt nach dem allgemeinen Schema, das der Bildung des  $\alpha$ . $\beta$ -Diacetyl-äthylens bei der Autoxydation des 2.5-Dimethyl-furans zugrunde liegt.

Es ist schon lange bekannt, daß Furane, z. B. Furfurol und Furfurylalkohol, unter der Einwirkung von Luft und Licht in Verharzungsprodukte unbekannt-

<sup>11)</sup> G. Jander u. O. Pfundt, Die konduktometrische Maßanalyse, Ferdinand Enke, Stuttgart 1944, S. 68 usw.

<sup>12)</sup> G. Jander u. A. Ebert, Ztschr. Elektrochem. 41, 790 [1935].

\*) II. Mitteil.: B. 77, 662 [1944]. Die grundlegenden Ergebnisse dieser Reihe von Untersuchungen sind in meiner Habilitationsschrift „Über Autoxydation und Photoxydation in der Furanreihe“, Halle 1943, zusammengefaßt; vergl. a. Chemie 57, 101 [1944]. Hrn. Professor Dr. K. Ziegler bin ich für die vielseitige Förderung meiner Arbeiten zu besonderem Dank verpflichtet. G. O. Schenck.