

# 17. Gerhart Jander und Barbara Grüttner: Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff, III. Mitteil.\*): Neutralisationenanaloge Umsetzungen in flüssigem wasserfreiem Cyanwasserstoff\*\*).

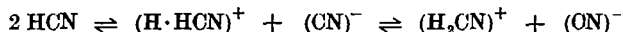
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 9. August 1947.)

Es wird gezeigt, daß Perchlorsäure und Salpetersäure säurenanaloge Verbindungen in flüssigem Cyanwasserstoff sind. Weiterhin wird die Wirkungsweise von Indicatoren in diesem Solvens untersucht und ihre Anwendbarkeit bei Titrationsen diskutiert.

Die Untersuchungen an nichtwäßrigen aber wasserähnlichen anorganischen Lösungsmitteln haben wichtige Ergebnisse für das Studium der Beziehung zwischen gelöstem Stoff und dem Solvens erbracht. Es sind daher bereits eine ganze Reihe von Stoffen unter dem Gesichtspunkt ihrer Eignung als Lösungsmittel betrachtet worden, u.a. auch der reine flüssige Cyanwasserstoff\*). Dieses Solvens besitzt ein gewisses Lösungsvermögen für organische und anorganische Stoffe, von denen ein großer Teil ionogen gespalten in der Lösung vorliegt. Die Erscheinungen der Neutralisation, Solvolyse und Amphoterie sowie die Bildung von Solvaten sind, wie im Lösungsmittelsystem des Wassers, auch in dem wasserähnlichen Solvens Blausäure bekannt.

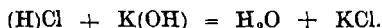
Der reine flüssige Cyanwasserstoff besitzt ein, wenn auch sehr geringes Leitvermögen für den elektrischen Strom. Diese Leitfähigkeit, die bei  $0^\circ \sim 5 \times 10^{-7}$  rez. Ohm beträgt<sup>1)</sup>, muß auf eine schwache Eigendissoziation des Cyanwasserstoffs nach:



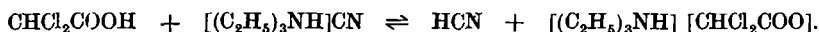
zurückgeführt werden. Es sind daher die Stoffe, die Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen, im Lösungsmittelsystem der Blausäure als „säurenanaloge“ Verbindungen zu betrachten; die Cyanide dagegen bilden die Gruppe der „Basenanalogen“.

## Neutralisationenanaloge Umsetzungen.

Man bezeichnet bekanntlich in der Chemie wäßriger Auflösungen die Umsetzung einer Säure mit einer Base als Neutralisationsvorgang. Die positiv geladenen Wasserstoff-Ionen der Säure treten mit den negativ geladenen Hydroxyl-Ionen der Base zu wenig dissoziiertem Wasser zusammen, und es wird ein Salz gebildet:



Nun wurde bereits gesagt, daß in Blausäure ebenfalls „neutralisationenanaloge“ Reaktionen stattfinden, d. h. daß beim Umsatz eines säurenanalogen Stoffes mit einem basenanalogen Cyanid wenig dissoziierte Blausäure und ein Salz entsteht, z. B. nach der Formel:



So gelang es bereits, eine ganze Reihe von neutralisationenähnlichen Reaktionen im Solvens Blausäure aufzufinden\*). Als Säurenanalogue verwandte man Schwefelsäure, Dichloressigsäure und Salzsäure; Kaliumcyanid, Triäthylamin, Pyridin und Propylamin dienten als basenanalogue Verbindungen.

Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen konnte der Verlauf der neutralisationenanalogen Umsetzungen im einzelnen verfolgt werden; in der graphischen Darstellung der Meß-

\*) I. Mitteil.: G. Jander und G. Scholz, Ztschr. physik. Chem. [A] **192**, 162 [1943]; II. Mitteil.: G. Jander und B. Grüttner, B. **80**, 279 [1947].

\*\*) Die experimentellen Untersuchungen wurden Anfang des Jahres 1946 abgeschlossen. <sup>1)</sup> J. E. Coates u. E. G. Taylor, Journ. chem. Soc. London **1936**, 1245.

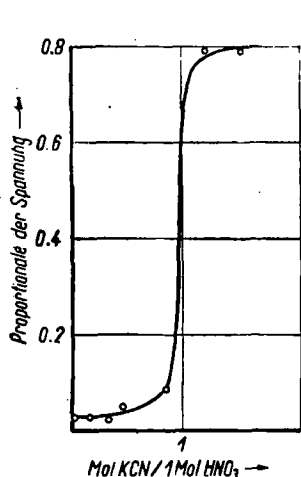
ergebnisse wurde die Salzbildung durch Knicke in der Kurve angezeigt. Ebenso wurde die Potentiometrie zur Aufklärung des Reaktionsverlaufs häufig angewandt. Ferner ließen sich einige der entstandenen Salze aus ihrer Lösung in Cyanwasserstoff isolieren, z.B. Kaliumsulfat, Kaliumhydrogensulfat, Triäthylammoniumchlorid, Pyridiniumchlorid, Triäthylammoniumpikrat und Kaliumdichloracetat.

Es wurden nun auch andere Säurenanaloge und ihr Verhalten gegenüber basenanalogen Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen einbezogen; weiterhin interessierte es, die Anwendbarkeit von Farbindicatoren bei Neutralisationen analogen Umsetzungen näher zu studieren.

### I. Das Verhalten von reiner wasserfreier Salpetersäure und Perchlorsäure in flüssiger Blausäure.

Die Salpetersäure<sup>2)</sup> ist im Lösungsmittelsystem der Blausäure ein recht schwacher Elektrolyt. Das Leitvermögen ihrer Lösung ist so gering, daß es mit den hier angewandten Methoden kaum meßbar war.

Eine Lösung von Salpetersäure in Blausäure wurde durch vorsichtiges Eintropfen der Säure in eisgekühlten Cyanwasserstoff hergestellt. Beide Komponenten sind unter positiver Wärmetönung miteinander mischbar, jedoch trat keine Zersetzung des Lösungsmittels durch die Salpetersäure ein; die Flüssigkeit sah nahezu farblos aus.



Abbild. 1. Potentiometrische Titration von Salpetersäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid.

Titriert man eine solche Auflösung von Salpetersäure in Cyanwasserstoff potentiometrisch mit Kaliumcyanid bei Benutzung von Silberelektroden, so erhält man das Kurvenbild der Abbild. 1. Nach der Zugabe von einem Mol. Basenanalogen pro 1 Mol. Salpetersäure erfolgt der Potentialsprung, der die Bildung des Kaliumnitrats anzeigt. Dieses ist bei der herrschenden Konzentration löslich.

Auch die präparative Darstellung von Kaliumnitrat aus Salpetersäure und Kaliumcyanid in flüssigem Cyanwasserstoff gelang: 100 ccm Blausäure, die 0.3 ccm Salpetersäure enthielten, wurden mit der äquiv. Menge Kaliumcyanid (0.43 g) versetzt. Es entstand eine klare, leicht gelblich gefärbte Lösung, aus der beim Einengen schöne Nadeln auskristallisierten, die durch qualitative und quantitative Analyse als Kaliumnitrat identifiziert wurden. Damit war der Beweis erbracht, daß die Salpetersäure in absolut blausaurer Lösung beständig ist, ohne oxydierend zu wirken, eine Feststellung, welche zunächst erstaunlich erscheint.

Die Perchlorsäure<sup>3)</sup> ist mit der Blausäure ebenfalls unter Wärmeentwicklung mischbar, sie scheint diese jedoch im Gegensatz zur Salpetersäure

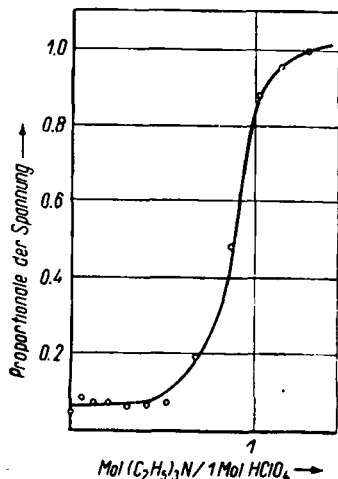
<sup>2)</sup> Die Chemischen Werke Ludwigshafen liefern eine sog. 100-proz. Salpetersäure. Diese noch leicht gelbgefärbte Säure konnte durch Destillation i. Vak. von gelösten nitrosen Gasen befreit werden; nur die fast farblose Mittelfraktion kam zur Anwendung.

<sup>3)</sup> Darstellung der wasserfreien Perchlorsäure: K. Berger, Dissertat. Leipzig 1928.

Tafel. Farbtönungen von Indicatoren in flüssigem Cyanwasserstoff, Wasser und flüssigem Schwefelwasserstoff.

Indicator	Cyanwasserstoff:		pH im Umschlagsgebiet in Wasser	Wasser:		Schwefelwasserstoff:	
	„saurer“ Gebiet	Farbe im „neutralen“ Gebiet		„saurer“ Gebiet	Farbe im „basischen“ Gebiet	„saurer“ Gebiet	Farbe im „basischen“ Gebiet
Methylviolett .....	braungelb	braungrün	0.1 — 1.5	gelb	violett	gelb	rotviolett
Metanilgelb .....	violettrot	violettrot	1.2 — 2.3	rot	gelb	blauviolett	hellgelb
Thymolblau .....	rot	rot	1.2 — 2.8	rot	gelb	rot	gelb
Tropaeolin OO .....	violettrot	violettrot	1.4 — 2.6	rot	gelb	violett	gelb
Dimethylamino-azobenzol .....	rot	rot	2.9 — 4.0	rot	gelb	—	—
Methylorange .....	hellrot	hellrot	3.1 — 4.4	rot	gelb	unlöslich	unlöslich
Methylrot .....	rot	rot	4.2 — 6.3	rot	gelb	rot	orangerot
p-Nitro-phenol .....	farblos	farblos	5.0 — 7.0	hellgelb	dunkelgelb	farblos	hellgelb
Lackmus .....	unlöslich	unlöslich	5.0 — 8.0	rot	blau	unlöslich	unlöslich
Bromkresolpurpur ..	hellrot	blau orangerot	5.3 — 6.8	gelb	purpur	rosa	weinrot
Bromthymolblau ..	rot	rosa	6.0 — 7.6	gelb	blau	weinrot	dunkelgelb
Neutralrot .....	blau	dunkelblau	6.8 — 8.0	rot	gelb	blau	weinrot
Phenolrot .....	orangerot	hellrot	6.8 — 8.4	gelb	rot	unlöslich	gelblichgrün
Rosolsäure .....	goldgelb	leuchtend gelb	6.9 — 8.0	gelb	rot	gelb	rötlich
Kresolrot .....	rot	rosa	7.2 — 8.8	gelb	rot	purpur	gelb
Phenolphthalein ...	gelb	farblos	8.3 — 10.0	farblos	rot	unlöslich	unlöslich
Kresolphthalein ...	orange	farblos	8.2 — 9.8	farblos	rotviolett	carminrot	farblos
Thymolphthalein ..	dunkelrot	rosa	9.3 — 10.5	farblos	blau	lilarot	farblos
Alizarin gelb R. ....	goldgelb	blaußgelb	10.1 — 12.1	gelb	rot	gelbbräunlich	blaußgelb

allmählich etwas anzugreifen. Beim Eintropfen der Perchlorsäure in die eisgekühlte Blausäure bilden sich weiße Nebel, und die Flüssigkeit färbt sich braun, bleibt jedoch für mehrere Stunden klar und durchsichtig; die Reaktion scheint nur außerordentlich langsam fortzuschreiten.



Abbild. 2. Potentiometrische Titration von Perchlorsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

verflüssigtem Schwefeldioxyd wurde allerdings bereits die Wirkungsweise von Indicatoren untersucht<sup>4)</sup> und G. Jander u. H. Schmidt<sup>5)</sup> zeigten ebenfalls, daß die Benutzung von Indicatoren im Lösungsmittelsystem des flüssigen Schwefelwasserstoffs möglich ist. Eine ganze Anzahl von organischen Farbstoffen ändert ihre Farbe bei einer Variation von  $[H^+]$  bzw.  $[SH^-]$ .

Viele der bekannten Indicatoren sind auch in Blausäure löslich, und diese Lösungen sprechen auf die Erhöhung der Wasserstoff- bzw. der Cyan-Ionen-Konzentration mit einer Änderung der Farbe an.

In der Tafel sind die Farben der benutzten Indicatoren im „neutralen“, „basischen“ und „sauen“ Gebiet angegeben; zum Vergleich ist das Verhalten der Farbstoffe in flüssigem Schwefelwasserstoff und in wäßriger Lösung angeführt. Die Erhöhung der Cyan-Ionen-Konzentration wurde durch Zugabe von Triäthylamin bewirkt; als „Säure“ konnte nur die Schwefelsäure verwendet werden, da die Salpetersäure zerstörend auf die Farbstoff-Lösung wirkte. Die Benutzung von Perchlorsäure verbot sich wegen der u.U. eintretenden Zersetzung des Lösungsmittels.

Wie die Tafel zeigt, ist die Farbtönung im „sauen“ Gebiet in vielen Fällen nicht wesentlich anders als in der reinen blausauren Lösung; dies kann als ein Zeichen dafür gewertet werden, daß die Schwefelsäure in flüssigem Cyanwasserstoff ein recht schwacher Elektrolyt ist, der nur wenige Wasserstoff-

Die Abbild. 2 zeigt die graphische Darstellung der potentiometrischen Titration einer solchen Lösung mit Triäthylamin. Auch hier wurden Silberelektroden verwandt. Nach Zusatz von 1 Mol. Triäthylamin pro 1 Mol. Perchlorsäure ist der Umsatz beendet, und die Lösung beginnt zu verharzen. Das gebildete Triäthylammoniumperchlorat ist recht gut löslich in Cyanwasserstoff. Die Beobachtung der Vorgänge während der Titration ist jedoch durch die Bräunung der Lösung ziemlich erschwert.

## II. Das Verhalten von Indicatoren in flüssigem Cyanwasserstoff.

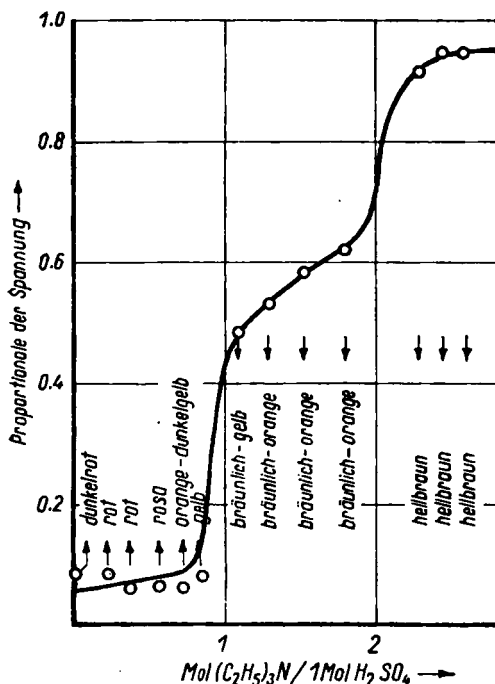
Über das Verhalten von Indicatoren in nicht-wäßrigen aber wasserähnlichen Lösungsmitteln ist bis jetzt recht wenig bekannt, obgleich eine Messung der Wasserstoff-Ionen-Konzentration in diesen Solvenzien auf colorimetrischem Wege von großem Wert wäre. In flüssigem Ammoniak und verflüssigtem Schwefeldioxyd wurde allerdings bereits die Wirkungsweise von Indicatoren untersucht<sup>4)</sup> und G. Jander u. H. Schmidt<sup>5)</sup> zeigten ebenfalls, daß die Benutzung von Indicatoren im Lösungsmittelsystem des flüssigen Schwefelwasserstoffs möglich ist. Eine ganze Anzahl von organischen Farbstoffen ändert ihre Farbe bei einer Variation von  $[H^+]$  bzw.  $[SH^-]$ .

<sup>4)</sup> A. J. Schattenstein, Acta physicochim. URSS 10, 121 [1939].

<sup>5)</sup> Wiener Chemiker-Ztg. 46, 49 [1943].

Ionen abzu-dissoziieren vermag. Die noch schwächere Dichloressigsäure bewirkt daher überhaupt keine Farbänderung des Indicators im Vergleich mit seiner Lösung in reinem Cyanwasserstoff. Andererseits ist die Farb-tönung des „basischen“ Gebiets nur sehr kurzfristig erkennbar, denn der Zusatz von Basen-analogem wirkt durch die Erhöhung der Cyan-Ionen-Konzentration stark verharzend auf die Blausäure; hierdurch wird die Farbe des Indicators sehr bald verwischt und von der Färbung der braunen Verharzungsprodukte überdeckt.

Es war nun weiter von Interesse, das Verhalten eines Indicators im Verlauf einer neutralisationenanalogen Umsetzung zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde eine Auflösung von Schwefelsäure in Blausäure mit Triäthylamin unter Zusatz des Indicators Thymolphthalein potentiometrisch titriert.



Abbild. 3. Farbtönungen des Thymolphthaleins bei der potentiometrischen Titration von Schwefelsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

einer Wasserstoff-Ionen-Konzentration  $[H^+] = \sim 4.5 \times 10^{-10}$  liegen würde. Da aber bei den neutralisationenähnlichen Umsetzungen in Blausäure stets mit Solvolyse-Erscheinungen der gebildeten Salze gerechnet werden muß, dürfte als Indicator nur ein Farbstoff, dessen Umschlagsgebiet etwa bei pH 12–14 liegt, in Frage kommen. Wie aus der Tafel ersichtlich ist, standen solche Indicatoren nicht zur Verfügung.

Die hier dargelegten Versuche zeigen, daß die praktische Anwendbarkeit der colorimetrischen Methode, etwa zur Endpunktbestimmung bei neutralisationenanalogen Reaktionen, bis jetzt noch recht begrenzt ist.

<sup>6)</sup> Ztschr. physik. Chemie [A] 192, 162 usw. [1943].

In der Abbild. 3 interessiert nicht so sehr die Form der Kurve, die mit zwei Potentialsprüngen die Bildung des sauren und neutralen Triäthylammoniumsulfats anzeigt, als vielmehr die Farbe, welche die Lösung bei jedem Zusatz von Basen-analogem annimmt. Wie ersichtlich, ändert sich diese im Verlauf der Titration kontinuierlich von Rot über Orange nach Hellbraun. Die Farbänderung der Lösung von Rosa nach Gelb könnte als Umschlagspunkt des Indicators angesprochen werden. Dieser ist jedoch nicht nur recht schlecht erkennbar, sondern erfolgt auch bereits noch bevor die Bildung des sauren Triäthylammoniumsulfats beendet ist.

Es ist außerdem noch folgendes zu beachten: Nach allerdings nur grob quantitativ zu wertenden Schätzungen von Jander und Scholz<sup>6)</sup> beträgt das Ionenprodukt der reinen flüssigen Blausäure  $\sim 20 \times 10^{-20}$ ; das bedeutet also, daß bei einem neutralisationenanalogen Vorgang zwischen einem starken Säurenanalogon und einem weitgehend dissoziierten Basen-analogon der „Neutralpunkt“ etwa bei