

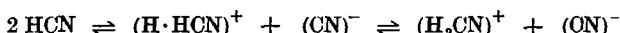
17. Gerhart Jander und Barbara Grütter: Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff, III. Mitteil.*): Neutralisationenanaloge Umsetzungen in flüssigem wasserfreiem Cyanwasserstoff).**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]
(Eingegangen am 9. August 1947.)

Es wird gezeigt, daß Perchlorsäure und Salpetersäure säuren-analoge Verbindungen in flüssigem Cyanwasserstoff sind. Weiterhin wird die Wirkungsweise von Indicatoren in diesem Solvens untersucht und ihre Anwendbarkeit bei Titrationen 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.

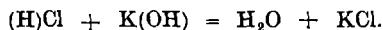
Der reine flüssige Cyanwasserstoff besitzt ein, wenn auch sehr geringes Leitvermögen für den elektrischen Strom. Diese Leitfähigkeit, die bei $0^\circ \sim 5 \times 10^{-7}$ rez. Ohm beträgt¹⁾, muß auf eine schwache Dissoziation des Cyanwasserstoffs nach:



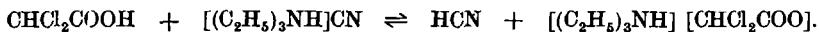
zurückgeführt werden. Es sind daher die Stoffe, die Wasserstoff-Ionen abzuspalten vermögen, im Lösungsmittelsystem der Blausäure als „säurenanaloge“ Verbindungen zu betrachten; die Cyanide dagegen bilden die Gruppe der „Basenanalogen“.

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 dissozierte 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 Säurenanaloge verwandte man Schwefelsäure, Dichloressigsäure und Salzsäure; Kaliumcyanid, Triäthylamin, Pyridin und Propylamin dienten als basenanaloge 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. Grütter, B. 80, 279 [1947].

**) Die experimentellen Untersuchungen wurden Anfang des Jahres 1946 abgeschlossen. ¹⁾ 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 Säurenanaloga und ihr Verhalten gegenüber basenanalogen Verbindungen in den Kreis der Untersuchungen einbezogen; weiterhin interessierte es, die Anwendbarkeit von Farbindicatoren bei neutralisationsanalogen Umsetzungen näher zu studieren.

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

Die Salpetersäure²⁾ 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 eiskühlten 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.

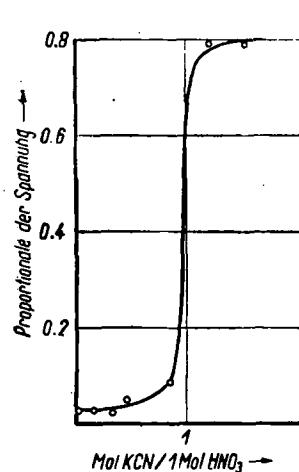


Abbildung 1. Potentiometrische Titration von Salpetersäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid.

Titriert man eine solche Auflösung von Salpetersäure in Cyanwasserstoff potentiometrisch mit Kaliumcyanid bei Benutzung von Silber-elektroden, so erhält man das Kurvenbild der Abbild. 1. Nach der Zugabe von einem Mol. Basenalogem pro 1 Mol. Salpetersäure erfolgt der Potentialsprung, der die Bildung des Kaliumnitrats anzeigen. 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 Perchlorsäure³⁾ ist mit der Blausäure ebenfalls unter Wärmeentwicklung mischbar, sie scheint diese jedoch im Gegensatz zur Salpetersäure

²⁾ 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 Mittelfaktion kam zur Anwendung.

³⁾ Darstellung der wasserfreien Perchlorsäure: K. Berger, Dissertat. Leipzig 1928.

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

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

allmählich etwas anzugreifen. Beim Eintropfen der Perchlorsäure in die eiskühlte 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.

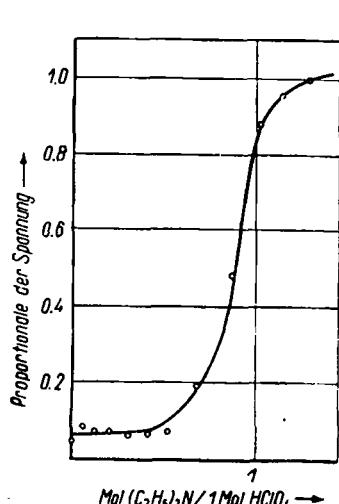


Abbildung. 2. Potentiometrische Titration von Perchlorsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

verflüssigtem Schwefeldioxyd wurde allerdings bereits die Wirkungsweise von Indicatoren untersucht⁴⁾ und G. Jander u. H. Schmidt⁵⁾ 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 Variierung 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 „sauren“ 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 Zufügung 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. eintrtenden Zersetzung des Lösungsmittels.

Wie die Tafel zeigt, ist die Farbtönung im „sauren“ 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 untersucht⁴⁾ und G. Jander u. H. Schmidt⁵⁾ 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 Variierung von $[H^+]$ bzw. $[SH^-]$.

⁴⁾ A. J. Schattenstein, Acta physicochim. URSS 10, 121 [1939].

⁵⁾ Wiener Chemiker-Ztg. 46, 49 [1943].

Ionen abzudissoziieren vermag. Die noch schwächere Dichloressigsäure bewirkt daher überhaupt keine Farbänderung des Indicators im Vergleich mit seiner Lösung in reinem Cyanwasserstoff. Andererseits ist die Farbtönung des „basischen“ Gebiets nur sehr kurzfristig erkennbar, denn der Zusatz von Basenanalogen 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 neutralisationenähnlichen Umsetzung zu beobachten. Zu diesem Zweck wurde eine Auflösung von Schwefelsäure in Blausäure mit Triäthylamin unter Zusatz des Indicators Thymolphthalein potentiometrisch titriert.

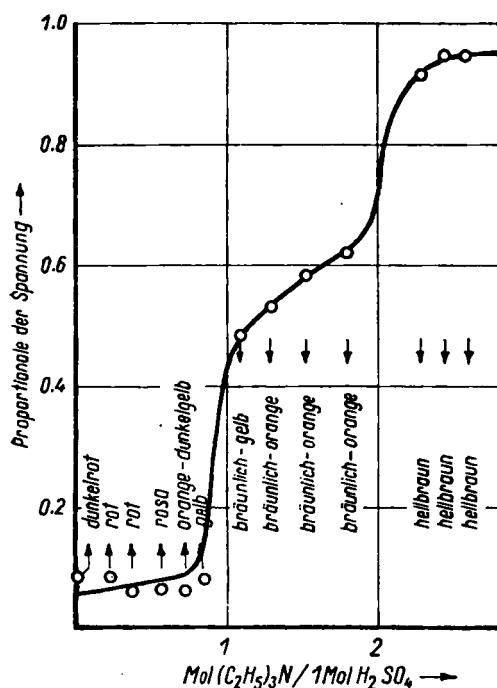


Abbildung. 3. Farbtönungen des Thymolphthaleins bei der potentiometrischen Titration von Schwefelsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

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 Indikatoren nicht zur Verfügung.

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

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 Basenanalogen 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 Scholz⁶⁾ beträgt das Ionenprodukt der reinen flüssigen Blausäure $\sim 20 \times 10^{-20}$; das bedeutet also,

daß bei einem neutralisationenähnlichen Vorgang zwischen einem starken Säurenanalogen und einem weitgehend dissozierten Basenanalogen der „Neutralpunkt“ etwa bei

⁶⁾ Ztschr. physik. Chemie [A] 192, 162 usw. [1943].