

18. Gerhart Jander und Barbara Grütter: Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff, IV. Mitteil.\*): Solvolyseerscheinungen bei Salzen, insbesondere bei Silbersalzen in wasserfreiem Cyanwasserstoff\*\*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 9. August 1947.)

Es wird gezeigt, daß infolge des Fehlens von stärkeren Säurenanalogen in flüssigem Cyanwasserstoff bei sehr vielen Salzen Solvolyse eintritt, welche besonders am Beispiel des Verhaltens der Silbersalze untersucht wurde. Das solvolytische Gleichgewicht ist bei den Salzen je nach der Stärke des zugrunde liegenden Säurenanalogen mehr oder weniger zugunsten der Solvolyseprodukte verschoben; außerdem spielt natürlich die Löslichkeit der vorliegenden Salze eine Rolle. — Das Silberperchlorat kann als Indicator für Feuchtigkeitsspuren im Cyanwasserstoff verwendet werden.

Das Fehlen eines stärkeren Säurenanalogen in fast allen wasserfreien aber wasserähnlichen Solvenzien, so auch in flüssigem Cyanwasserstoff, ist ein Grund für das häufige Vorkommen der solvolytischen Spaltung gelöster Salze. Andererseits ist der Umsatz der Säurechloride mit dem Lösungsmittel, genau wie im Wasser, ein oft zu beobachtender Vorgang. So haben bereits G. Jander und G. Scholz<sup>1)</sup> gezeigt, daß die organischen Säurechloride Acetylchlorid und Benzoylchlorid zu den entsprechenden Säurecyaniden solvolyzieren; dagegen ließen sich die Solvolyseprodukte des Thionylchlorids nicht isolieren<sup>2)</sup>.

Das Auftreten von Solvolyseerscheinungen bei einer Reihe von Salzen macht sich häufig bei potentiometrischen Titrationen von Säurenanalogen mit schwächeren Basenanalogen in flüssiger Blausäure bemerkbar. Jander und Scholz<sup>1)</sup> titrierten z.B. die sehr schwache Dichloressigsäure mit Triäthylamin bei Verwendung von Kupferelektroden.

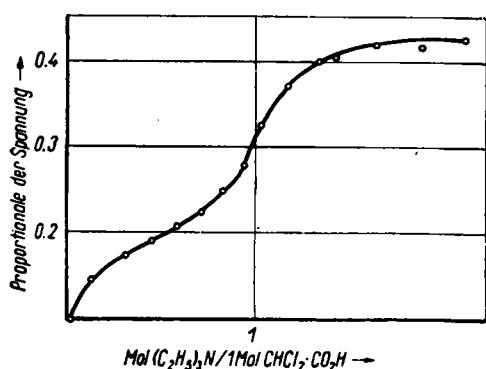


Abbildung 1. Potentiometrische Titration von Dichloressigsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

dung von Thymolphthalein als Indicator zeigte, daß die Triäthylammoniumsalze der

\*) I. Mitteil.: G. Jander u. G. Scholz, Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 163 [1943]; II. Mitteil.: G. Jander u. B. Grütter, B. 80, 279 [1947]; III. Mitteil.: s. die vorsteh. Abhandlung.

\*\*) Die experimentellen Untersuchungen wurden Anfang des Jahres 1946 abgeschlossen. <sup>1)</sup> G. Jander u. G. Scholz, Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 163 usw. [1943].

<sup>2)</sup> G. Jander u. B. Grütter, B. 80, 279 [1947].

<sup>3)</sup> Vergl. die vorstehende III. Mitteil., S. 106, Abbild. 3.

Die Ergebnisse dieser Titration (Abbildung 1) zeigen zwar die Bildung des Triäthylammonium-dichloracetats an, andererseits läßt die Kurve in der Art ihres Anstiegs bis zum Wendepunkt deutlich erkennen, daß das Salz starken Solvolyseerscheinungen unterliegt. Der Wendepunkt selbst ist jedoch recht gut festgelegt und entspricht dem Äquivalenzpunkt, der die endete Bildung des Triäthylammonium-dichloracetats bezeichnet.

Auch die schon besprochene potentiometrische Titration von Schwefelsäure<sup>3)</sup>, die ja gleichfalls kein starkes Säurenanaloges in Blausäure ist, mit dem basenanalogen Triäthylamin unter Verwen-

Schwefelsäure Solvolyse erleiden; der Indicator änderte bei der Zugabe des Basenanalogen kontinuierlich seine Farbe. Die Form der Kurve zeigt — wenn auch nicht so deutlich wie die Abbild. 1 —, daß die entstehenden Salze in der Lösung solvolytisch gespalten vorliegen.

Das Kaliumsalz der Cyansäure ist besonders stark geneigt, mit dem Lösungsmittel zu reagieren. Kaliumcyanat löst sich rasch und glatt in Blausäure, die Lösung beginnt jedoch nach wenigen Minuten sich zu bräunen und verharzt, ein Zeichen, daß ein Überschuß an freien Cyan-Ionen vorhanden ist. Das cyansäure Kalium unterliegt also so stark der Solvolyse, daß es praktisch wie reines Kaliumcyanid zu betrachten ist; die freie Cyansäure ihrerseits ist nicht nachweisbar.

Nach diesen Ergebnissen ist es sehr zweifelhaft, ob die Cyansäure in flüssiger Blausäure überhaupt existenzfähig ist; es muß vielmehr angenommen werden, daß sie etwa nach folgendem Schema zerfällt:



Das Auftreten von Sauerstoff konnte jedoch bis jetzt trotz mancher Bemühung noch nicht experimentell nachgewiesen werden. Das angegebene Schema bringt ferner zum Ausdruck, daß die Cyansäure im Lösungsmittel Blausäure als ein Analogon des Wasserstoffperoxyds in wäßriger Lösung aufzufassen ist; in den beiden Lösungssystemen entsprechen die OH- und CN-Gruppe einander. Das Wasserstoffperoxyd stellt in der Chemie wäßriger Lösungen ebenfalls eine sehr schwache Säure dar und hat die starke Neigung, unter Sauerstoffabgabe zu zerfallen.

Die Solvolsierbarkeit einer bestimmten Gruppe von Salzen, nämlich der Silbersalze, ist nun näher untersucht worden.

K. Fredenhagen und J. Dahmlos<sup>4)</sup> haben bereits berichtet, daß das Silbernitrat sich mit gasförmiger oder flüssiger Blausäure zu Silbercyanid umsetzt. Diese Reaktion ist als Solvolyseerscheinung zu werten, denn aus dem Salz Silbernitrat entsteht durch Umsatz mit dem Lösungsmittel die schwerlösliche „Base“ Silbercyanid. Weiterhin stellten Jander und Scholz<sup>1)</sup> fest, daß das Silbersulfat mit flüssigem Cyanwasserstoff reagiert. Es bildet sich bei dieser Umsetzung ein weißer Bodenkörper, der aus Silbercyanid besteht. Die darüberstehende Lösung enthält Schwefelsäure. Angeregt durch diese Befunde untersuchten wir nun das Verhalten des Silberphosphats in Cyanwasserstoff.

Gelbes Silberorthophosphat ändert seine Farbe bei der Berührung mit Cyanwasserstoff sehr bald unter Wärmeentwicklung von gelb nach weiß. Der weiße Rückstand besteht aus Silbercyanid, das in Blausäure unlöslich ist; man findet jedoch bei der Analyse, daß der feste Stoff noch durch etwa 4% Silberphosphat verunreinigt ist.

Zur Erklärung kann die Beobachtung dienen, daß das Silbercyanid bei der Solvolyse recht grobkörnig anfällt; so wird ein kleiner Teil des noch nicht zur Umsetzung gelangten Silbersalzes von einer unlöslichen Schicht Silbercyanid eingehüllt und an der Reaktion mit dem Lösungsmittel verhindert.

Die über dem Rückstand stehende klare Flüssigkeit enthält die entstandene Phosphorsäure und daneben einen sehr geringen, kaum meßbaren Bruchteil des wahrscheinlich nur partiell solvolytierten Silbersalzes gelöst. Die eben besprochene Umsetzung



<sup>4)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 179, 77 [1928].

ist also, wie zu erwarten war, eine Gleichgewichtsreaktion, die allerdings praktisch quantitativ zugunsten der Solvolyseprodukte verläuft.

Eine so gewonnene Lösung von Phosphorsäure in Cyanwasserstoff lässt sich konduktometrisch mit Basenanalogen titrieren; bei Verwendung von Kalium- oder Rubidiumcyanid erhält man eine Kurve vom Typus der Abbild. 2. Das

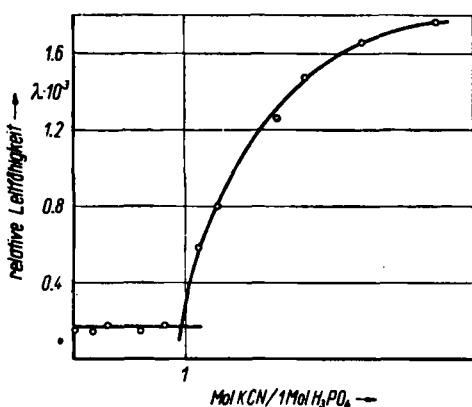
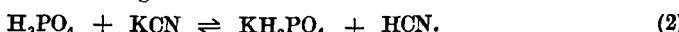


Abbildung. 2. Konduktometrische Titration von Phosphorsäure in flüssigem Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid.

Mol. Alkalicyanid umzusetzen gemäß der Formel:



Eine potentiometrische Titration der durch Solvolyse gewonnenen Phosphorsäure mit Kaliumcyanid, welche mit Kupferelektroden unter den gleichen Bedingungen wie die konduktometrische Titration vorgenommen wurde, brachte ganz die gleichen Ergebnisse.

Es gelang weiterhin, das primäre Kaliumphosphat aus flüssigem Cyanwasserstoff zu isolieren. 2.47 g Silberphosphat wurden in etwa 40 ccm Cyanwasserstoff solvolytiert; darauf wurde die klare Lösung abgegossen und mit 0.38 g Kaliumcyanid versetzt. Das abgeschiedene schwerlösliche Salz wurde als prim. Kaliumphosphat,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , identifiziert.

Bei der Umsetzung der Phosphorsäure mit dem basenanalogen Triäthylamin erhält man ein lösliches Salz, das anscheinend der Solvolyse in blausaurer Lösung unterworfen ist. Bei der Verfolgung dieser Reaktion mit Hilfe der Potentiometrie erhält man ein Kurvenbild, das ein stark in die Breite gezogenes Sprunggebiet bei Zusatz von mehr als 1 Mol. Basenanalogen pro 1 Mol. Phosphorsäure aufweist. Die konduktometrische Titration ergibt eine gebogene Kurve, aus der keine Folgerung auf die Art des Reaktionsverlaufes gezogen werden kann.

Nach diesen Ausführungen zeigt die Phosphorsäure, deren Wasserstoffatome schon in wässriger Lösung sehr unterschiedlich abzudissoziieren vermögen, in Cyanwasserstoff ausgesprochen die Neigung, nur noch ein Proton abzuspalten. Ihr primäres Kalium- und Rubidium-Salz ist schwerlöslich, das Triäthylammoniumsalz dagegen löslich in Blausäure.

In einer früheren Arbeit von L. Kahlenberg und H. Schlundt<sup>5)</sup> finden sich bereits Angaben über die Löslichkeit und Leitfähigkeit einer Reihe von Stoffen in flüssigem Cyan-

Leitvermögen der Lösung, das recht gering ist, bleibt während des Zusatzes von Alkalicyanid zunächst praktisch konstant, da das entstehende Salz wenig löslich ist und zum Teil ausfällt. Nach Zugabe von wenig mehr als 1 Mol. Basenanalogen pro 1 Mol. Phosphorsäure beginnt die Blausäure bereits zu verharzen, während die Leitfähigkeit nun gemäß derjenigen des freien Alkalicyanids in Cyanwasserstoff ansteigt.

Die Phosphorsäure vermag also im Lösungsmittelsystem der Blausäure sich nur mit einem

<sup>5)</sup> L. Kahlenberg u. H. Schlundt, Journ. physic. Chem. 6, 447 [1902].

wasserstoff; u. a. bestimmten diese Autoren die Löslichkeit des Silbernitrats. 1929 stellten dann K. Fredenhagen und J. Dahmlos<sup>4)</sup>, wie bereits angeführt wurde, fest, daß das Silbernitrat sich mit dem Lösungsmittel Blausäure umsetzt.

Es wurde nun die Messung der Leitfähigkeit von flüssigem Cyanwasserstoff bei Zusatz von Silbernitrat wiederholt. Dabei konnten die Angaben von Fredenhagen und Dahmlos bestätigt werden.

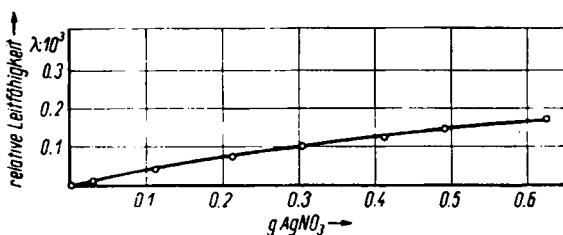
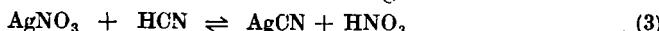


Abbildung 3. Leitfähigkeit von flüssigem Cyanwasserstoff bei Zusatz von Silbernitrat.

nen Silbercyanid handelte, welches kein Silbernitrat mehr enthielt.

Die Solvolyse des Silbernitrats in blausaurer Lösung nach dem Schema



verläuft rasch und glatt bei geringer Wärmeentwicklung. Das gebildete Silbercyanid unterscheidet sich äußerlich kaum von dem vorgelegten, getrockneten und gepulverten Silbernitrat, die darüberstehende Lösung sieht wasserklar aus und läßt sich leicht abgießen.

Die potentiometrische Titration einer solchen Lösung mit dem basenanalogen Kaliumcyanid bei Verwendung von Silberelektroden ergab das Kurvenbild der Abbild. 4, das mit einem Potentialsprung beim Mol.-Verhältnis Kaliumcyanid : Salpetersäure wie 1 : 1 auf die Bildung von Kaliumnitrat hinweist:



Die Abbild. 4 zeigt ganz den gleichen Kurvenzug, wie man ihn bei der Titration von 100-proz. Salpetersäure selbst mit Kaliumcyanid erhält<sup>5)</sup>. Es bestätigen daher die Versuche bezüglich der Solvolyse des Silbernitrats, daß die Salpetersäure in Blausäure gelöst durchaus existenzfähig ist, ohne das Solvens oxydativ anzugreifen. Es wurde weiterhin bereits gesagt, daß die Solvolyse der Salze eine Gleichgewichtsreaktion ist. Diese Aussage wird durch eine weitere Beobachtung beim Umsatz des Silbernitrats mit dem Lösungsmittel gestützt.

Abbildung 4. Konduktometrische Titration von Silbernitrat in flüssigem Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid.

Versetzt man nämlich eine Lösung von Salpetersäure in Blausäure, die durch den Umsatz des Silbernitrats mit dem Solvens gewonnen wurde, mit einer geringen Menge

<sup>4)</sup> Vergl. die vorstehende III. Mitteil., S. 103.

Kaliumcyanid oder auch mit einigen Tropfen Wasser, so fällt ein weißer Niederschlag von Silbercyanid aus. Die Solvolyse des Silbernitrats verläuft also offensichtlich nicht ganz quantitativ, wie dies bereits bei der Solvolyse des Silberphosphats — allerdings in geringerem Maße — beobachtet wurde. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt infolge der Bildung der anscheinend etwas stärkeren Salpetersäure nicht ganz auf der rechten Seite der Solvolysegleichung (3), sondern ein Bruchteil des Silbersalzes wird durch das entstandene Säurenanaloge in Lösung gehalten.

Es wurde bereits oben (Abbildung. 3) gezeigt, daß es möglich ist, das Leitvermögen von Cyanwasserstoff beim Zusatz von Silbernitrat zu messen, und zwar ist der Anstieg der Leitfähigkeit abhängig von der Menge des gelösten Silbersalzes, da die durch die Solvolyse gebildete Salpetersäure in Blausäure eine äußerst geringe, kaum meßbare Leitfähigkeit besitzt. Vermindert man nun durch die Zugabe von Basenanalogen die „Säure“-Konzentration einer solchen Lösung, die etwas Silbernitrat gelöst enthält, so gelangt dieses ebenfalls zur Solvolyse und bildet unlösliches Silbercyanid. Denselben Effekt — die Bildung von Silbercyanid — bewirkt auch ein Zusatz von Wasser. Die dadurch hervorgerufenen Reaktionen finden nun nicht mehr im Lösungssystem der reinen Blausäure statt, sondern es wird aus einer wässrigen salpetersauren Lösung von Silbernitrat durch Anwesenheit von sehr viel Cyanwasserstoff Silbercyanid gefällt. Die Fällung namentlich von sehr geringen Mengen Silbercyanid in dem Lösungsmittelgemisch von Blausäure und Wasser ist jedoch nur quantitativ, wenn man noch zusätzlich etwas Salpetersäure hinzufügt. Die durch die Solvolyse vorhandene Menge an „Säure“ reicht nämlich nicht aus, das durch die überschüssige Blausäure zum Teil komplexb gelöste Silbercyanid auszufällen.

Die angeführte Gleichung (3) zeigt, daß das Gleichgewicht der Reaktion des Silbernitrats mit dem Solvens abhängig ist von der Menge der anwesenden Salpetersäure. Es wurde daher in einer Reihe von Versuchen die Löslichkeit des Silbercyanids in Cyanwasserstoff bei verschiedener  $\text{HNO}_3$ -Konzentration ermittelt<sup>7)</sup>.

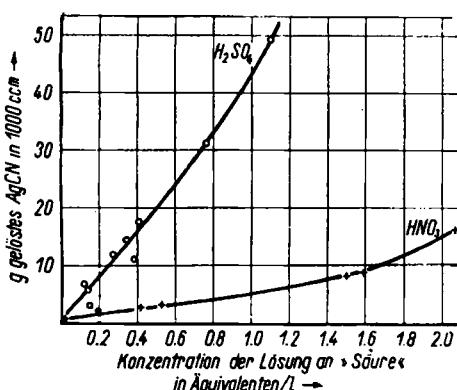


Abbildung. 5. Löslichkeit von Silbercyanid in Cyanwasserstoff bei verschiedener Salpetersäure- und Schwefelsäure-Konzentration.

genwart von Schwefelsäure als von Salpetersäure ist. Man darf daher

<sup>7)</sup> Das Silbercyanid wurde durch die Solvolyse eines Silbersalzes in Blausäure frisch bereitet und durch Dekantieren mit dem Lösungsmittel von anhaftenden Säureresten befreit. Dann wurde es noch blausäurefeucht mit einer gemessenen Menge Cyanwasserstoff übergossen, und es wurde eine bekannte Menge Säure hinzugegeben. Nach einigen Stunden Reaktionsdauer unter dauerndem Drehen im zugeschmolzenen Rohr konnte die Lösung von dem überschüss., ungelösten Silbercyanid abgegossen werden. Nach Zusatz von Wasser fiel dann das gelöste Silbersalz als Silbercyanid aus, das abfiltriert und gewogen wurde.

Da wir weiterhin bei der Solvolyse von Silbersulfat in Blausäure beobachtet hatten, daß ebenfalls ein Teil des Silbersalzes gelöst bleibt, wurde eine entsprechende Versuchsreihe für die Löslichkeit von Silbercyanid in Cyanwasserstoff mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure angesetzt. In der Abbild. 5 ist eingetragen, wieviel g Silbercyanid sich in 1000 ccm wasserfreiem Cyanwasserstoff von wachsendem „Säure“-Gehalt aufzulösen vermögen. Es ist deutlich ersichtlich, daß die Löslichkeit von Silbercyanid in Blausäure weit größer bei Ge-

wohl annehmen, daß die Schwefelsäure und die Sulpetersäure, welche beide im Lösungsmittelsystem der Blausäure recht schwache Säurenanalogen darstellen, untereinander noch eine gewisse Verschiedenheit bezüglich ihrer Acidität, also der Fähigkeit, Wasserstoff-Ionen abzuspalten, zeigen. Die Sulpetersäure scheint in diesem Lösungsmittel der schwächeren von den beiden säurenanalogen Elektrolyten zu sein.

Es muß an dieser Stelle noch erwähnt werden, daß die Solvolyse des Silberbenzolsulfonats derjenigen des Silbersulfats sehr stark ähnelt. Es bildet ebenfalls bei der Berührung mit Cyanwasserstoff unter Wärmeentwicklung Silbercyanid, während sich in der Blausäure neben der gebildeten Benzolsulfonsäure ein Teil des unsolvolyzierten Silbersalzes gelöst befindet.

Das solvolytische Gleichgewicht, das schon beim Silbernitrat, Silbersulfat und auch beim Silberbenzolsulfonat nicht vollständig auf Seiten der Solvolyseprodukte liegt, ist bei der Reaktion des Silberperchlorats mit Cyanwasserstoff soweit nach links verschoben (5), daß das Löslichkeitsprodukt des Silbercyanids nicht überschritten wird:



Das Silberperchlorat, das in Blausäure reichlich löslich ist, besitzt ein gutes Leitvermögen für den elektrischen Strom wie die Abbild. 6 zeigt.

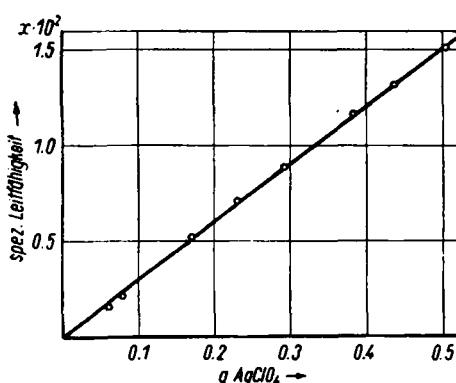
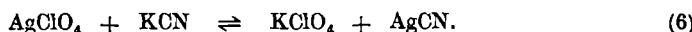


Abbildung 6. Leitfähigkeit von Silberperchlorat in Cyanwasserstoff.

der Perchlorsäure, z.B.



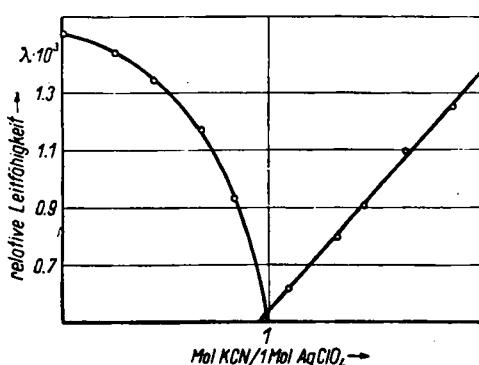
Es handelt sich also bei dieser Art der Umsetzung nicht eigentlich um eine Solvolyseerscheinung, sondern um eine Verdrängungsreaktion, bei der schwerlösliche Produkte entstehen.

Verfolgt man diese Reaktion an Hand der Leitfähigkeitsmessung, so erhält man eine Kurve, deren erster Ast sehr stark abfällt bis zur Zugabe von 1 Mol. Kaliumcyanid pro 1 Mol. Silberperchlorat; dann steigt die Leitfähigkeit wieder an, und nach Zugabe von 2 Mol. Basenanalogen beginnt die Lösung zu verharzen. Der starke Abfall des ersten Kurvenastes ist dadurch zu erklären, daß aus dem gut leitenden Silberperchlorat durch Zugabe von Kaliumcyanid

Für alle Versuche mit Silberperchlorat muß besonders reine und wasserfreie Blausäure verwandt werden, da nur diese eine klare Auflösung des Salzes liefert. Schon Spuren von Feuchtigkeit bewirken, daß das Silberperchlorat Silbercyanid und Perchlorsäure bildet. Man kann dieses Silbersalz daher als Indicator für den Feuchtigkeitsgehalt des Lösungsmittels benutzen. Hierfür war bis jetzt noch kein Reagens bekannt.

Versetzt man eine Auflösung von Silberperchlorat in flüssigem Cyanwasserstoff mit einem basenanalogen Cyanid, so wird Silbercyanid gebildet und ein Salz

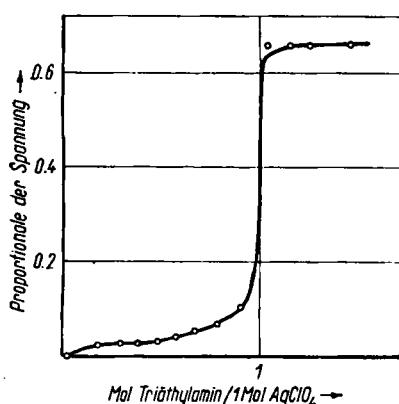
unlösliches Silbercyanid entsteht und daneben Kaliumperchlorat, das in Blausäure eine nur geringe Löslichkeit besitzt (vergl. hierzu die Abbild. 7). In 1000 ccm Cyanwasserstoff lösen sich etwa 3 g Kaliumperchlorat.



Abbild. 7. Leitfähigkeit von Silberperchlorat in Cyanwasserstoff bei Zusatz von Kaliumcyanid.

Zugabe von Triäthylamin anzusteigen.

Die Abbild. 8 zeigt die graphische Darstellung der potentiometrischen Titration von Silberperchlorat mit Triäthylamin.



Abbild. 8. Potentiometrische Titration von Silberperchlorat in Cyanwasserstoff mit Triäthylamin.

dem Schütteln mit dem Lösungsmittel in geschlossenem Rohr in Berührung stand, wurde der weiße Rückstand dieses Solvolyseversuchs analysiert; er bestand zu 42% aus Silbercyanid, der Rest war unsolvolyisiertes Silbercyanat.

Das Silberjodid endlich ist überhaupt nicht befähigt, in reiner Blausäure

<sup>8)</sup> Vergl. die folgende V. Mitteil., S. 116.

Die Erscheinung, die man beim Versetzen der Silberperchlorat-Lösung mit mehr als 1 Mol. Kaliumcyanid pro 1 Mol. Silbersalz beobachtet, wird späterhin noch einmal betrachtet werden<sup>8)</sup>. Bei der konduktometrischen Titration von Silberperchlorat mit Triäthylamin wird das Silbersalz allmählich durch das ebenfalls gut leitende Triäthylammoniumperchlorat ersetzt. Das Leitvermögen der Lösung bleibt daher konstant, bis 1 Mol. Basenaloges pro 1 Mol. Silbersalz zugesetzt worden ist, um bei weiterer

Schließlich konnte das Kaliumperchlorat durch Fällung einer Silberperchlorat-Lösung mit Kaliumcyanid präparativ dargestellt werden.

1.03 g Silberperchlorat wurden in etwa 100 ccm Blausäure gelöst und mit der ber. Menge Kaliumcyanid (0.317 g) versetzt. Es fiel ein dicker, flockiger Niederschlag aus, der aus Silbercyanid bestand und die Hauptmenge des Kaliumperchlorats enthielt. Der weiße Niederschlag wurde mit heißem Wasser ausgezogen, filtriert und das wäsr. Filtrat eingengt, woraus das Kaliumperchlorat in schönen Krystallen anfiel.

Silbercyanat ist in Blausäure recht unlöslich; seine Solvolyse verläuft daher in flüssigem Cyanwasserstoff nur langsam. Nach einer Reaktionsdauer von vier Tagen, während deren das Salz bei Zimmertemperatur unter dauer-

zu solvolysieren. Nach 10-tägiger Reaktionsdauer liegt es noch völlig unverändert als ungelöstes Silberjodid vor.

Aus den Versuchsergebnissen der Solvolyse von Silbersalzen in flüssigem Cyanwasserstoff lassen sich nun noch einige weitere Schlußfolgerungen ziehen: Der Grad der Solvolysebarkeit von Silbersalzen erlaubt nur in beschränktem Maße, auf die Stärke der den Salzen zugrunde liegenden „Säuren“ zu schließen. Bei der Solvolyse spielt ja nicht nur die Stärke des entstehenden Säurenanalogen eine Rolle, sondern auch die Löslichkeit der Salze selbst in Blausäure. Jedoch ist es wohl möglich, nach den Versuchen an den behandelten Silbersalzen qualitativ abzuschätzen, daß die Perchlorsäure ein stärkeres Säurenanalogon als die Schwefelsäure und Salpetersäure ist, und daß diese beiden stärker Elektrolyte als die Phosphorsäure sind. Bei den beiden zuletzt behandelten Salzen, dem Silbercyanat und dem Silberjodid, ist die geringe Neigung zur Solvolyse durch ihre Schwerlöslichkeit in Blausäure zu erklären.

Sodann kommt dem hier behandelten Kapitel noch einige praktische Bedeutung zu. Es ist möglich, durch die Reaktionsfähigkeit einiger Silbersalze gegenüber der Blausäure mühelos reine wasserfreie Lösungen der betreffenden Säuren in Cyanwasserstoff herzustellen. Jedoch ist dieses Verfahren nur bei den Salzen anwendbar, die selbst gar nicht oder nur wenig löslich in Blausäure sind, wie z.B. Silberphosphat und Silbernitrat, da die Reinheit der Lösung sonst durch die Anwesenheit des Silbersalzes beeinträchtigt würde.

## 19. Gerhart Jander und Barbara Grütter: Die Chemie in wasserfreiem Cyanwasserstoff, V. Mitteil.): Die Erscheinung der Amphoterie in flüssigem Cyanwasserstoff\*\*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 9. August 1947.)

Es wird gezeigt, daß neben dem Eisen(III)-cyanid auch das Silbercyanid und das Quecksilber(II)-cyanid amphotere Eigenschaften in flüssigem Cyanwasserstoff besitzen. Es wird die Isolierung von Triäthylammonium-silbercyanid beschrieben und der Umsatz von Silbercyanat und Silberjodid mit Kaliumcyanid diskutiert. Das Quecksilber(II)-cyanid kann sich mit Kaliumcyanid unter Bildung von Kaliumquecksilbertricyanid,  $K[Hg(CN)_3]$  und Kaliumquecksilbertetracyanid,  $K_4[Hg(CN)_4]$ , umsetzen.

Neuere Untersuchungen über die Chemie in flüssigem Cyanwasserstoff haben gezeigt, daß einige Cyanide in diesem Solvens amphotere Eigenschaften besitzen; d. h. sie können mit einem Überschuß an Säurenanalogen reagieren und Salze bilden; bei der Einwirkung von Basenanalogen dagegen entstehen komplexe Cyanide.

Diese komplexen Cyanide sind Verbindungen, die den Aluminaten oder Zinkaten im Lösungsmittel Wasser entsprechen. Die Salze von Eisen, Platin, Gold, Silber, Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt und Quecksilber besitzen in Wasser gelöst eine besonders große Neigung zur Bildung komplexer Cyanide, und so war es von Interesse, einige dieser Verbindungen unter dem Gesichtswinkel der Amphoterie in Lösungssystemen mit Cyanwasserstoff zu studieren.

G. Jander und G. Scholz<sup>1)</sup> stellten bereits durch eine potentiometrische Titration

\* ) I. Mitteil.: G. Jander u. G. Scholz, Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 162 [1943]; II. Mitteil.: G. Jander u. B. Grütter, B. 80, 279 [1947]; III. u. IV. Mitteil.: s. die beiden vorstehenden Abhandlungen.

\*\*) Die experimentellen Untersuchungen wurden Anfang des Jahres 1946 abgeschlossen. 1) Ztschr. physik. Chem. [A] 192, 162 usw. [1943].