

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 Solvolyzierbarkeit 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 Säurenanaloges als die Schwefelsäure und Salpetersäure ist, und daß diese beiden stärkeren 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 Grüttner: 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, $K_2[Hg(CN)_4]$, 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 Säurenanalogem reagieren und Salze bilden; bei der Einwirkung von Basenanalogem 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.

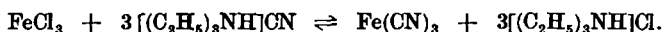
G. Jander und G. Scholz¹⁾ stellten bereits durch eine potentiometrische Titration

*) I. Mitteil.: G. Jander u. G. Scholz, *Ztschr. physik. Chem. [A]* **192**, 162 [1943]; II. Mitteil.: G. Jander u. B. Grüttner, *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].

fest, daß das Eisen(III)-cyanid amphotere Eigenschaften zeigt. Die Autoren versetzten eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in flüssigem Cyanwasserstoff mit Triäthylamin; dabei fiel bis zur Zugabe von 3 Mol. Basenanalogen pro 1 Mol. Eisen(III)-chlorid ein flockiger Niederschlag aus, dem die Formel $\text{Fe}(\text{CN})_3$ zugeschrieben wurde:



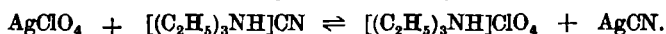
Bei weiterer Zugabe von Basenanalogen löste sich der Niederschlag wieder auf. Es wurde allem Anschein nach ein Salz vom Typus des roten Blutlaugensalzes gebildet, das in Blausäure löslich ist:



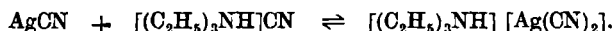
Angeregt durch diese Befunde wurde nun auch das Verhalten von Silbercyanid und Quecksilber(II)-cyanid näher untersucht.

I. Das amphotere Verhalten von Silbercyanid.

In der IV. Mitteilung*) wurde bereits gezeigt, daß das in reiner Blausäure unlösliche Silbercyanid bei Zugabe eines Säureanalogen, z. B. Schwefelsäure oder Salpetersäure, in Lösung zu gehen vermag. Versetzt man nun andererseits eine Auflösung von Silberperchlorat in flüssigem Cyanwasserstoff mit dem basenanalogen Triäthylamin (Triäthylammoniumcyanid), so erhält man zunächst eine dicke Ausfällung von Silbercyanid:



Beim Zusatz eines Überschusses von Basenanalogen löst sich der Niederschlag jedoch sofort wieder auf unter Bildung eines Komplexsalzes:



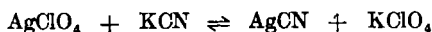
Dieses Verhalten des Silbercyanids ähnelt demjenigen zahlreicher aus der Chemie wäßriger Lösungen bekannter amphoterer Stoffe. So entsprechen auch die Vorgänge beim Versetzen einer Silberperchlorat-Lösung in Cyanwasserstoff mit Triäthylamin, wie sie oben beschrieben worden sind, ganz denjenigen, die man beobachten kann, wenn ein Aluminiumsalz in wäßriger Auflösung mit einer Base versetzt wird.

Die Bildung von Triäthylammonium-silbercyanid, die zunächst nur formal beim Umsatz von Silbercyanid mit Triäthylamin angenommen wurde, konnte auch durch den präparativen Versuch bewiesen werden:

Eine Auflösung von 0.80 g Silberperchlorat in etwa 50 ccm Cyanwasserstoff wurde mit Triäthylamin im Mol.-Verhältnis Silberperchlorat:Triäthylamin wie 1:1 versetzt. Es fiel ein dicker weißer Niederschlag von Silbercyanid aus, der durch rasches mehrmaliges Zusetzen von reinem Lösungsmittel und Dekantieren von dem entstandenen Triäthylammoniumperchlorat befreit wurde. Das frisch gefällte Silbercyanid wurde dann in etwa 30—40 ccm Blausäure suspendiert und nochmals mit der gleichen Menge Triäthylamin versetzt, wobei der gesamte Niederschlag in Lösung ging. Aus der leicht gelb gefärbten Flüssigkeit wurde nun das überschüss. Lösungsmittel abdestilliert. Da das entstandene Produkt außerordentlich löslich in Blausäure zu sein schien, wurde die Destillation abgebrochen, als sich noch 1—2 ccm eines bräunlichen Öls im Kolben befanden. Dieses erstarrte, auf ein Uhrglas gebracht, sofort. Die Substanz wurde gepulvert, im Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Diphosphorpentoxyd getrocknet und von den Resten des anhaftenden Lösungsmittels befreit. Nach der Analyse enthielt das so dargestellte Salz Silber und Cyan im molaren Verhältnis 1:2. Es lag also tatsächlich Triäthylammonium-silbercyanid vor, nicht etwa ein durch die Bildung eines Silberammin-

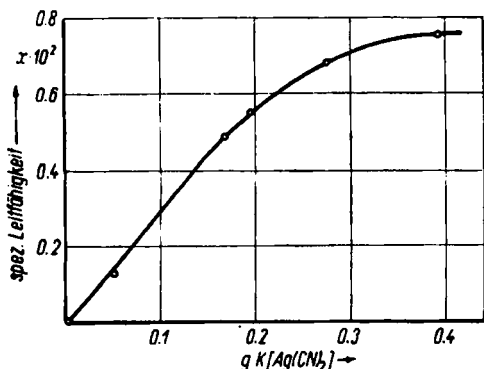
komplexes löslich gewordenes Silbercyanid, dessen Gehalt an Silber und Cyan im Mol. Verhältnis 1 : 1 stehen müßte.

Die bisher beschriebenen Reaktionen des Silbercyanids mit dem basenanalogen Triäthylamin treten nun auch ein, wenn Kaliumcyanid als Basenanalogue verwandt wird. Es wurde daher bereits bei der Titration einer nicht zu konzentrierten Silberperchlorat-Lösung mit Kaliumcyanid beobachtet, daß das gebildete Silbercyanid beim Zusatz von überschüssigem Basenanalogue wieder in Lösung geht; Verharzung tritt erst bei Zugabe von 2 Mol. Kaliumcyanid pro Mol. vorgelegtes Silbersalz ein²). Dieser Umsatz muß wie folgt formuliert werden:



Das Kaliumsilbercyanid, das ebenfalls mit den Aluminaten oder Zinkaten in der Chemie wäßr. Auflösungen verglichen werden kann, ist in flüssigem Cyanwasserstoff nur mäßig löslich. Seine Auflösung leitet

den elektrischen Strom recht gut, wie die Abbild. 1 zeigt.



Abbild. 1. Leitfähigkeit von Kaliumsilbercyanid in flüssigem Cyanwasserstoff.

Der Umsatz des Silbercyanids mit Basenanalogue ist von gewissen Bedingungen abhängig, vor allem von der Korngröße und Alterung des Niederschlags. Versucht man, Silbercyanid, das durch Solvolyse von Silbernitrat entstanden und gealtert ist, durch Zugabe von Kaliumcyanid in Lösung zu bringen, so beginnt die Flüssigkeit zu verharzen, während keine merklichen Mengen des schwerlöslichen Cyanids gelöst werden. Dagegen läßt sich Silbercyanid, das in cyanwasserstoffsaurer

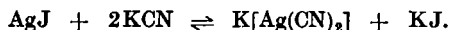
Lösung eben erst durch Fällung — etwa während einer Titration — entstanden ist, durch Zusatz von überschüssigem Basenanalogue recht glatt wieder lösen. Je länger die Titration dauert, desto schwerer ist es allerdings, das inzwischen gealterte Silbercyanid zur Reaktion zu bringen.

Es ist nun weiterhin von Interesse, daß das in Blausäure schwerlösliche Silberjodid beim Zusatz von Kaliumcyanid oder auch Triäthylamin ein in mancher Beziehung ähnliches Verhalten wie das Silberperchlorat zeigt.

Versetzt man nämlich die gelbe Suspension von Silberjodid in Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid, so beginnt das Salz zu reagieren, und zwar ist es befähigt, sich mit 2 Mol. Basenanalogue pro 1 Mol. Silbersalz umzusetzen. Die Farbe der festen, in der Lösung suspendierten Verbindung ändert sich während der Reaktionsdauer von Gelblich nach Weiß. Die Analyse zeigte nun, daß der weiße Stoff aus Kaliumsilbercyanid bestand, das, wie oben ausgeführt, in flüssigem Cyanwasserstoff nur mäßig löslich ist. In der Blausäure fand sich neben einem kleinen Teil Kaliumsilbercyanid das bei der Reaktion entstandene Kaliumjodid gelöst.

²) Siehe IV. Mittel., S. 112.

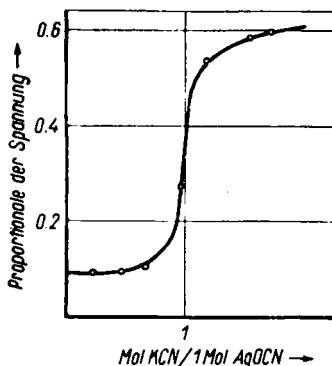
Die folgende summarische Gleichung gibt die beobachteten Verhältnisse wieder:



Die Reaktion des Silberperchlorats mit Kaliumcyanid wurde bereits oben ganz ähnlich formuliert.

Beim Umsatz des Silberjodids mit Triäthylamin im Mol.-Verhältnis 1 : 2 erhält man nur lösliche Produkte; auch dieses Verhalten ähnelt stark demjenigen des Silberperchlorats. Es scheint daher berechtigt zu sein, die beiden Silbersalze in bezug auf ihre Reaktion mit Basenanalogen zu vergleichen. Beide Salze bilden bei der Zugabe von Kaliumcyanid oder Triäthylamin schwerlösliches Silbercyanid, welches sich mit einem Überschuß an Basenanalogen zu einem komplexen Silbercyanid umsetzt.

Das Verhalten des Silbercyanats in blausaurer Lösung wurde in der vorstehenden Mitteilung bereits beschrieben³). Es ähnelt in mancher Beziehung demjenigen des Silberjodids, bei dem im reinen Lösungsmittel keine Solvolyse stattfindet. Die Schwerlöslichkeit des Silbercyanats bewirkt dagegen nur, daß eine Solvolyse dieses Salzes sehr langsam vor sich geht; es läßt sich aber genau wie das Silberjodid mit Kaliumcyanid umsetzen und bildet dabei das komplexe Kaliumsilbercyanid. Diese Reaktion ist also wieder unter dem Gesichtswinkel der Amphoterie des Silbercyanids zu betrachten.



Abbild. 2. Potentiometrische Titration von Silbercyanat in Cyanwasserstoff mit Kaliumcyanid.

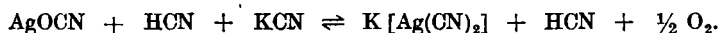
Die Abbild. 2 veranschaulicht den Kurvenverlauf einer potentiometrischen Titration einer Silbercyanat-Suspension in Blausäure mit Kaliumcyanid. Als Elektrodenmaterial diente Silberdraht. Wie die Kurve zeigt, ist der Umsatz aber schon nach Zugabe von 1 Mol. Kaliumcyanid pro 1 Mol. Silbercyanat beendet, denn das Potential steigt sprunghaft; außerdem beginnt die Lösung, die ein weißes Salz suspendiert enthält, zu verharzen.

Zur näheren Untersuchung des bei der Titration beobachteten weißen Salzes wurde eine Suspension von 0.79 g Silbercyanat in etwa 45 ccm Blausäure mit 0.342 g Kaliumcyanid teilweise unter dauerndem Rühren zur Reaktion gebracht. Nach etwa 6 Stdn. wurde das gebildete Salz untersucht. Es bestand zu rund 90% aus Kaliumsilbercyanid, der Rest war unumgesetztes Silbercyanid.

Eine Erklärung, daß zur Bildung von Kaliumsilbercyanid aus Silbercyanat nur 1 Mol. Kaliumcyanid benötigt wird, ist unter folgendem Gesichtswinkel möglich: Die Solvolyse des Silbercyanats, die im reinen Lösungsmittel nur zögernd verläuft, wird durch die Erhöhung der Cyan-Ionen-Konzentration bei der Zugabe von Kaliumcyanid beschleunigt; das entstandene Silbercyanid kann dann sofort durch das hinzugefügte Kaliumcyanid zu Kaliumsilbercyanid

³) Vergl. IV. Mitteil., S. 113.

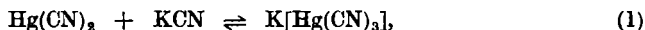
umgesetzt werden, da die gleichzeitig gebildete Cyansäure nicht existenzfähig ist und, wie gezeigt wurde⁴⁾, den Reaktionsmechanismus nicht beeinflusst. Die Reaktion gehorcht anscheinend der folgenden summarischen Gleichung:



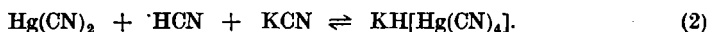
II. Das Verhalten des Quecksilber(II)-cyanids in flüchtigem Cyanwasserstoff.

Das Quecksilber(II)-cyanid ist in Blausäure nur wenig löslich; bei etwa 10° läßt sich eine etwa 0.01 mol. Lösung herstellen, deren elektrische Leitfähigkeit praktisch nicht meßbar ist. Genau wie in der Chemie wäßriger Lösungen verhält sich also das Quecksilber(II)-cyanid in Cyanwasserstoff wie ein Nicht-elektrolyt, und es zeigt in diesem Lösungsmittel gleichfalls eine große Neigung, mit Kaliumcyanid komplexe Quecksilbercyanide zu bilden.

Versetzt man eine Suspension von Quecksilbercyanid in dem Solvens Blausäure mit festem Kaliumcyanid, so erhält man schon bei Zugabe von 1 Mol. Basenanalogen pro 1 Mol. Quecksilbercyanid eine klare wasserhelle Lösung, bei deren vorsichtigem Einengen ein weißes Salz in schönen Krystallen anfällt. Die Reaktion kann folgendermaßen formuliert werden:



oder wenn man noch die Mitwirkung eines Moleküls Lösungsmittel annimmt:



Um eine Entscheidung zugunsten einer der Gleichungen (1) oder (2) treffen zu können, wurden in 40 ccm Blausäure 0.57 g Quecksilbercyanid suspendiert und 0.154 g Kaliumcyanid anteilweise zugegeben. Die Lösung wurde dann auf etwa 5 ccm eingengt, worauf das Salz in Nadeln auskristallisierte. Die Analyse dieses Stoffes ergab, daß die Reaktion nach (1) verlaufen war und dem Salz die Formel des Kaliumquecksilber-tricyanids, $\text{K}[\text{Hg}(\text{CN})_3]$, zuzuschreiben ist.

Die Bildung des komplexen Anions $[\text{Hg}(\text{CN})_3]^-$ kommt zwar in wäßriger Lösung nicht sehr häufig vor, ist aber von M. S. Sherill⁵⁾ bereits beobachtet worden; W. L. German⁶⁾ schließt ebenfalls aus Titrationsen, die er in methyl- bzw. äthylalkoholischer Lösung durchführte, auf die Existenz dieses Komplexes.

Das Quecksilbercyanid vermag jedoch mehr als 1 Mol. Kaliumcyanid zu binden. Läßt man daher eine Lösung des Kaliumquecksilber-tricyanids mit einem weiteren Mol. Basenanalogen reagieren, so erhält man ein Salz, das in Blausäure nicht ganz so löslich ist wie das Kaliumquecksilber-tricyanid. Diese Reaktion muß man folgendermaßen formulieren:



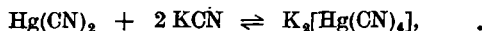
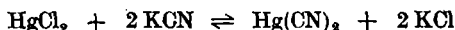
Die Bildung des komplexen Kaliumquecksilber-tetracyanids wird auch bei der potentiometrischen Titration von Quecksilbercyanid mit Kaliumcyanid durch einen — wenn auch undeutlichen — Potentialsprung angezeigt. Außerdem gelang die präparative Darstellung dieses Salzes.

⁴⁾ Vergl. IV. Mitteil., S. 108. ⁵⁾ Ztschr. physik. Chem. **43**, 705 [1903].

⁶⁾ Journ. chem. Soc. London **1938**, 1027.

In etwa 60 ccm Cyanwasserstoff wurden 0.635 g Quecksilbercyanid suspendiert und mit 0.32 g Kaliumcyanid teilweise versetzt. Nach den ersten Zugaben von Basenanalogen bildete sich eine klare Lösung des zunächst entstehenden Kaliumquecksilber-tricyanids; nachdem jedoch die ber. Menge Kaliumcyanid hinzugesetzt war, schieden sich Krystalle aus der Lösung aus, die durch das Abdampfen des Lösungsmittels noch vermehrt wurden. Die Analyse der Bestandteile des auskrystallisierten Salzes bewies, daß Kaliumquecksilber-tetracyanid, $K_2[Hg(CN)_4]$, vorlag.

Ein Versuch, durch Umsatz eines Quecksilbersalzes mit Basenanalogen Quecksilbercyanid zu fällen und dieses dann in einem Überschuß von Basenanalogen wieder zu lösen, etwa nach dem Schema



war bis jetzt präparativ nicht durchführbar. Das Quecksilber(II)-chlorid, das als wasserfreies definiertes Quecksilbersalz zur Verfügung stand, besitzt eine nur mäßige Löslichkeit in Blausäure, die durch den Zusatz von Kaliumcyanid jedoch stark erhöht wird, im Gegensatz zu der erwarteten Fällung von Quecksilbercyanid. Es scheint daher, daß das Quecksilber(II)-chlorid ebenfalls eine starke Neigung zur Komplexbildung in flüssigem Cyanwasserstoff bei Anwesenheit von Kaliumcyanid besitzt.

Das Quecksilbercyanid zeigt nach dem hier Dargelegten durch sein Verhalten gegen Kaliumcyanid im Lösungsmittelsystem der Blausäure ebenso wie das Eisen(III)-cyanid und Silbercyanid amphotere Eigenschaften. Es bildet zwei komplexe Kaliumquecksilbercyanide, das $K[Hg(CN)_3]$ und das $K_2[Hg(CN)_4]$, die in Analogie zu den Aluminaten und Zinkaten in der Chemie wäßriger Lösungen zu setzen sind. Die Löslichkeit dieser Komplexsalze ist — wenn auch bei beiden etwas verschieden — merklich größer als die von reinem Quecksilbercyanid in flüssigem Cyanwasserstoff.

20. Julius Meyer und Michael Holowatyj: Zur Kenntnis der Tellursäure*).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 30. August 1947.)

Die abweichende Stellung der Tellursäure gegenüber der Schwefel- und Selensäure zeigt sich u. a. darin, daß sie keine Nitrosylsäure zu bilden vermag, sowie in der Schwierigkeit, Salze der Metasäure H_2TeO_4 zu bilden. Dies geht aus den elektrometrischen Titrationskurven sowie aus der Neigung zur Bildung von Salzen der Orthosäure H_6TeO_6 hervor. Es wurden die Verbindungen $Li_2H_4TeO_6$, die analogen Salze des Äthylendiamins und Guanidins, $Rb_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$, $Cs_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$, CuH_4TeO_6 und Na_6TeO_6 dargestellt, während die Gewinnung des Hexaammonium-orthotellurats wahrscheinlich gemacht wurde.

Während Schwefel- und Selensäure chemisch und physikalisch weitgehend übereinstimmen und auch in ihren Verbindungen große Ähnlichkeit aufweisen, zeigt die Tellursäure trotz der großen Verwandtschaft der drei Elemente erhebliche Abweichungen, indem sie vor allem in der Orthoform H_6TeO_6 auftritt. Wir haben versucht, diese Unterschiede noch deutlicher herauszuarbeiten.

*) Auszug aus der Dissertat. von M. Holowatyj, Breslau 1944.