

PETER W. SCHENK und HELMUT BLOCHING *)

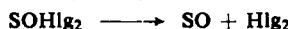
**Beitrag zur Kenntnis der Pseudohalogenide
der schwefligen Säure**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin
(Eingegangen am 29. Mai 1959)

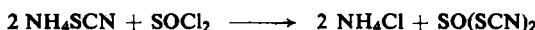
Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Stefan Goldschmidt zum 70. Geburtstag

Darstellung und Eigenschaften des Thionylcyanids werden beschrieben. Es entsteht beim Überleiten von dampfförmigem Thionylchlorid über erhitzen Silbercyanid bei niedrigen Drucken und kann in flüssiger Luft als weiße, bei sehr niedrigen Temperaturen zersetzbare Substanz ausgefroren werden. Es wird hinsichtlich seiner Stabilität mit den bekannten Halogeniden und Pseudohalogeniden der schwefligen Säure verglichen.

Bei unseren Untersuchungen über die niederen Oxyde des Schwefels wurde auch die thermische Spaltung der Thionylhalogenide nach

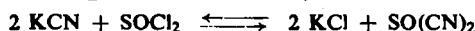


untersucht¹⁾ und gefunden, daß die primäre Dissoziation nach dieser Gleichung bei SOCl_2 bei 900° , bei SOBr_2 bei 520° spektroskopisch nachweisbar ist. SOF_2 ist eine thermisch sehr stabile Verbindung, während SOJ_2 bislang nicht dargestellt werden konnte. Nachdem die Existenz des Thionylrhodanids durch G. JANDER und D. ULLMANN²⁾ auf Grund der Umsetzung



in flüssigem SO_2 , wobei das in SO_2 schwer lösliche NH_4Cl ausfällt, sichergestellt wurde, schien es interessant, die Darstellung weiterer Pseudohalogenide der schwefligen Säure zu untersuchen. Nach einer kurzen Angabe von H. GALL³⁾ soll ihm die Darstellung des Thionylcyanids gelungen sein, aber nähere Angaben fehlen, und eine ausführliche Publikation ist nicht erfolgt. Beziiglich weiterer Versuche zu seiner Darstellung, bzw. zum Nachweis seiner Existenz bei der Solvolyse von SOCl_2 in fl. wasserfreier HCN kann auf eine zusammenfassende Darstellung von G. JANDER⁴⁾ sowie auf Untersuchungen von F. SEEL⁵⁾ verwiesen werden, aus denen — in Übereinstimmung mit unseren Befunden — zu entnehmen ist, daß $\text{SO}(\text{CN})_2$ weit instabiler ist, als den Angaben GALLS zu entnehmen wäre.

Bei unseren Darstellungsversuchen mußten wir die von G. JANDER²⁾ mit Erfolg verwendete Methode der Umsetzung von Alkalipseudohalogeniden mit SOCl_2 in fl. SO_2 ausscheiden, da im Gegensatz zu den leicht löslichen Rhodaniden die entsprechenden Cyanide in SO_2 schwer löslich sind, so daß die Reaktion



*) Diplomarb. H. BLOCHING, Freie Univ. Berlin 1958.

1) P. W. SCHENK und H. TRIEBEL, Z. anorg. allg. Chem. 229, 305 [1936].

2) Z. anorg. allg. Chem. 230, 414 [1937]. 3) Angew. Chem. 41, 683 [1928].

4) Die Chemie in wasserähnlichen Lösungsmitteln, S. 167, Springer-Verlag, Berlin 1949.

5) Chem. Ber. 88, 1747 [1955].

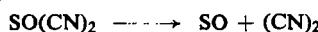
nach der Seite des SOCl_2 verläuft, zumal das hypothetische $\text{SO}(\text{CN})_2$ wahrscheinlich in SO_2 ein stärkeres Säureanaloges als das SOCl_2 ist, wie sich aus einem Vergleich der spezif. Leitfähigkeiten von SOCl_2 ($1.1 \cdot 10^{-6}$), SOBr_2 ($1.2 \cdot 10^{-5}$) und $\text{SO}(\text{CNS})_2$ ($1.5 \cdot 10^{-4}$) in 0.1 m Lösung in SO_2 etwa abschätzen lässt. Etwas günstiger hinsichtlich der Löslichkeit liegen die Verhältnisse bei den Silbersalzen, aber auch hier waren, auch bei Handversuchen in anderen Lösungsmitteln (z. B. Schütteln von AgCN mit SOCl_2 in trocknem Äther), keine Anzeichen einer Umsetzung zu erkennen. Wir setzten daher gasförmiges SOCl_2 mit erhitztem AgCN bei niedrigen Drucken um. Wegen der geringen Verweilzeiten der Reaktionsprodukte in der Zone der hohen Temperatur konnte man auf diesem Wege hoffen, auch eine wahrscheinlich thermisch instabile Substanz, wie das hypothetische $\text{SO}(\text{CN})_2$ durch rasches Ausfrieren in fl. Luft zu isolieren. Als wir dementsprechend in einer im Versuchsteil näher beschriebenen Apparatur gasförmiges SOCl_2 bei einem Druck von wenigen Torr über erhitztes, zuvor im Vakuum gut entgastes AgCN leiteten und die Reaktionsprodukte in einer Wägefalle auskondensierten, fanden wir, wenn die Temperatur des AgCN etwa 100° überschritt, mit der Temperatur ansteigende Mengen einer CN-haltigen Substanz in der Falle, deren Analyse, nach Abzug des unumgesetzten SOCl_2 , ein Verhältnis von $\text{S}:\text{O}:\text{CN} = 1:1:2$, entsprechend der Formel $\text{SO}(\text{CN})_2$, ergab. Oberhalb von 250° wurde beginnende Zersetzung unter Schwarzfärbung des AgCN beobachtet, und bei etwa 350° fanden wir ein Verhältnis von $\text{S}:\text{O}:\text{CN} \sim 1:2:6$, wahrscheinlich verursacht durch eine vollständige Umsetzung nach



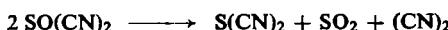
Die Reaktionstemperaturen sind, wie erwartet, vom Druck abhängig, der wiederum proportional der einströmenden Menge SOCl_2 ist; durch einige Vorversuche ließ sich ein Druck- und Temperaturgebiet finden, in dem die Umsetzung nach



ziemlich quantitativ ohne nennenswerte Zersetzung des entstandenen $\text{SO}(\text{CN})_2$ verlief, so daß ein ziemlich reines und von unumgesetztem SOCl_2 fast freies Reaktionsprodukt erhalten wurde. Das so gewonnene $\text{SO}(\text{CN})_2$ ist eine bei der Temperatur der fl. Luft feste weiße Masse, die sich beim Erwärmen oberhalb von -100° unter Gelbfärbung zu zersetzen begann. Als Zersetzungprodukte wurden wenig Schwefel, $\text{S}(\text{CN})_2$, SO_2 und $(\text{CN})_2$ sowie CNS gefunden. Bei letzterem, das bei der Analyse in wechselnden Mengen als CNS^\ominus nachgewiesen wurde, erscheint es nicht ganz sicher, wie weit es erst bei der nachfolgenden Hydrolyse entstanden ist. Die Zersetzung des $\text{SO}(\text{CN})_2$ verläuft also möglicherweise nicht einheitlich nach

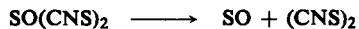


mit anschließendem Zerfall des SO über S_2O zu S und SO_2 , sondern vielleicht auch z. T. nach



Die weißen Kristalle des $\text{S}(\text{CN})_2$ sowie $(\text{CN})_2$ konnten jedenfalls durch Abpumpen der Zersetzungprodukte abgetrennt werden. Führt man den analogen Versuch mit AgCNS unter den gleichen Versuchsbedingungen durch, so erhält man in der Falle ein orangefarbenes Kondensat, und die Wände des Reaktionsgefäßes sowie der Abführungsrohre sind mit einer gelben Substanz bedeckt. Diese Substanz erwies sich als

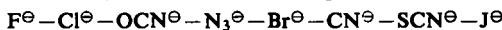
das unter dem Namen „Pseudorhodan“ bekannte Polymere, während die Substanz in der Falle nur Spuren davon neben ausschließlich Schwefel und Schwefeldioxyd enthielt und oberhalb von etwa -80° ihre Farbe von Orangerot nach Hellgelb veränderte. Es lag damit die Vermutung nahe, daß das primär gebildete $\text{SO}(\text{CNS})_2$ nach



bei der Reaktionstemperatur zerfallen und das SO als solches bzw. als sein erstes Disproportionierungsprodukt S_2O in der Falle auskondensiert worden war, während das $(\text{CNS})_2$ zu „Pseudorhodan“ polymerisierte. Die thermische Stabilität des $\text{SO}(\text{CNS})_2$ ist also noch geringer als die des $\text{SO}(\text{CN})_2$. Der Versuch der Darstellung des bisher unbekannten SOJ_2 auf diesem Wege erschien daher wenig aussichtsreich. Einige Versuche in dieser Richtung verliefen negativ. Es entstanden lediglich Jod, Schwefel und Schwefeldioxyd. Damit lassen sich die Halogenide und Pseudohalogenide nach ihrer thermischen Stabilität in folgende Reihe ordnen:



Diese Reihe entspricht der von L. BIRCKENBACH und K. KELLERMANN⁶⁾ angegebenen „Spannungsreihe“ der Halogene und Pseudohalogenide



sowie dem Volumen des Halogens bzw. Pseudohalogens, wie ein Vergleich der Molvolumina z. B. der entsprechenden Kaliumsalze zeigt.

| KF | KCl | KOCN | KN ₃ | KCN | KBr | KCNS | KJ |
|------|------|------|-----------------|------|------|------|------|
| 23.4 | 37.5 | 39.4 | 39.4 | 42.8 | 43.9 | 51.6 | 53.2 |

Daß das Thionylcyanid bezüglich seiner Stabilität hinter dem Bromid einzuröhnen ist, entspricht dem Befund A. A. WOOLFS⁷⁾, daß in polaren Lösungsmitteln die Cyanhalogenverbindungen in CN^\oplus und Cl^\ominus bzw. Br^\ominus , dagegen J^\oplus und CN^\ominus ionisiert sind.

Dementsprechend sollte also ein Versuch zur Darstellung von $\text{SO}(\text{N}_3)_2$ Aussicht auf Erfolg bieten, jedoch ist die hier beschriebene Methode nicht geeignet, wie einige Versuche erwiesen. Wenn überhaupt Reaktion zwischen AgN_3 und SOCl_2 eintrat, verlief sie in jedem Falle unter Explosion.

Die Untersuchung wurde in dankenswerter Weise durch den FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE unterstützt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Apparatur bestand aus einer Ampulle A mit reinstem SOCl_2 , die in Eis gekühlt wurde, um konstanten Druck zu haben. Über eine Kapillare, Hahn H₁, Strömungsmesser B (mit α -Brom-naphthalin) und Hahn H₂ war sie mit dem Reaktionsrohr R aus Jenaglas, das durch einen Glasrohrfaden nach F. R. MEYER und G. RONGE⁸⁾ geheizt wurde, verbunden. Ein Thermometer befand sich im Reaktionsrohr über dem Schiffchen mit AgCN . Ein weites Glasrohr mit 4 mm weiten Hähnen H₃, H₄, H₅ führte über eine Falle F zur Vakuumpumpe. Die Wägefallen W₁ und W₂ dienten zur Aufnahme des Reaktionsproduktes.

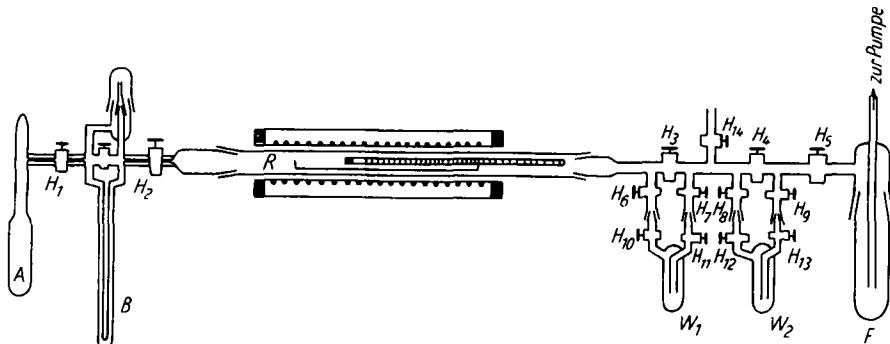
6) Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 786 [1925].

7) Chem. and Ind. 1953, 868; J. chem. Soc. [London] 1953, 4121; 1954, 252.

8) Angew. Chem. 52, 637 [1939].

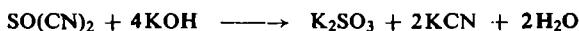
Der Ablauf eines Versuches war wie folgt:

Nach dem Einfüllen des SOCl_2 wurde dieses zunächst in fl. Luft eingefroren und die ganze Apparatur mit einer Hg-Pumpe gründlich evakuiert und ausgeheizt. Dann wurden die Hähne H_1 , H_2 sowie H_{10} bis H_{13} geschlossen, durch H_{14} Luft eingelassen und die Wägefalle abgenommen und gewogen. Nun wurde ein Schiffchen mit frisch hergestelltem, gründlich gewaschenem AgCN in das Reaktionsrohr R eingeschoben und erneut unter Aufheizen



Apparatur zur Darstellung von Thionylcyanid

des Ofens auf 150° mehrere Stunden evakuiert. Inzwischen wurde das SOCl_2 in Eis temperiert und die Wägefalle wieder angeschlossen. Nun wurde die endgültige Ofentemperatur eingestellt, die Wägefalle in fl. Luft gekühlt und bei offenen H_3 , H_4 und H_5 , aber geschlossenen H_{10} bis H_{13} die gewünschte Strömungsgeschwindigkeit des SOCl_2 mit dem zuvor geeichten Strömungsmesser B (meist ca. 7 mg SOCl_2 /Min.) eingestellt. Dann wurden H_3 geschlossen und H_{10} und H_{11} geöffnet. Nach 20–40 Min. wurde H_3 wieder geöffnet und H_{10} und H_{11} geschlossen. In gleicher Weise konnte mit der zweiten Wägefalle W_2 verfahren werden, wenn diese nicht zur Aufnahme der Reaktionsprodukte nach der Zersetzung der Substanz in W_1 benötigt wurde. Dies erfolgte nach dem Wägen von W_1 über die Hähne H_{11} , H_7 , H_8 und H_{12} durch Überkondensieren nach W_2 . Wenn dies nicht geschah, wurde in die Falle nach dem Wägen verd. Kalilauge eingesaugt und die Reaktionsprodukte in bekannter Weise analytisch bestimmt. (S nach Oxydation als BaSO_4 , Cl wurde nach Volhard titriert, CN wurde mit CO_2 in der Wärme in $n/10 \text{ AgNO}_3$ übergetrieben und durch Rücktitration bestimmt. Das fast stets vorhandene Rhodanid wurde nach dem Abtreiben der HCN und Oxydieren des SO_3^{2-} mit $n/10 \text{ AgNO}_3$ zusammen mit unumgesetztem Cl bestimmt und aus der Differenz gegenüber der Cl-Bestimmung ermittelt.) Meist handelte es sich um bescheidene Mengen, die wohl als Sekundärprodukte bei der Hydrolyse entstanden und auf CN umgerechnet wurden. An sich hätten bei der Hydrolyse nach



nur Sulfit und Cyanid entstehen sollen. Da aber die Wägung bei Raumtemperatur vorgenommen werden mußte, trat vorher Zersetzung in dem oben genannten Sinne ein, und die Hydrolyse verlief natürlich nicht so einfach, was für das Endergebnis ohne Belang ist.

Um zunächst ein Bild über die geeigneten Reaktionstemperaturen zu erhalten, wurde unter einigermaßen konstanten Versuchsbedingungen der Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur des Silbercyanids ermittelt. Die folgende Tab. 1 gibt die Resultate. Die absolute Höhe des Umsatzes hängt natürlich noch stark von den sonstigen Versuchsbedingungen, also vornehmlich dem Druck im Reaktionsrohr, seiner Füllung und der Strömungs-

geschwindigkeit ab, so daß die Ergebnisse der Tab. 1 nicht mit denen der folgenden Tab. 2 verglichen werden dürfen, da einige kleinere Änderungen der Apparatur sich als zweckmäßig erwiesen hatten. Der Umsatz ist berechnet aus dem Verhältnis des gefundenen Thionyl-

Tab. 1. Umsatz in Abhängigkeit von der Temperatur des Silbercyanids

| Nr. | t° | % | S:O:CN | Nr. | t° | % | S:O:CN |
|-----|-----------|----|-----------|-----|-----------|-------|-----------|
| 1 | 100 | 14 | 1:1.0:1.7 | 4 | 250 | 93 | 1:1.1:2.3 |
| 2 | 150 | 44 | 1:0.7:1.9 | 5 | 300 | 100 | 1:1.2:2.2 |
| 3 | 200 | 75 | 1:1.0:2.0 | 6 | 350 | Zers. | 1:2.0:6.5 |

cyanids zur Gesamtmenge Reaktionsprodukt. Die Differenz beider entsprach dem unumgesetzten Thionylchlorid, das dem im Reaktionsprodukt gefundenen Cl entsprach. Die letzte Spalte gibt das Verhältnis S:O:CN im Reaktionsprodukt nach Abzug der auf SOCl_2 entfallenden Mengen. Man erkennt leicht, daß etwa bei 200° ein guter Umsatz erzielt werden kann. Ab 300° beginnt starke Zersetzung, und bei 350° besteht das Reaktionsprodukt praktisch aus einem Gemisch von SO_2 und $(\text{CN})_2$. Die schlechten Werte der Vers. 1 und 2 erklären sich z.T. aus dem geringen Umsatz bei diesen Temperaturen. Das Reaktionsprodukt enthält viel unumgesetztes SOCl_2 , was den Analysenfehler entsprechend vergrößert.

Die endgültigen Versuche wurden, da bei 250° bereits schwache Zersetzung begann, bei 200° durchgeführt. Es wurde hierbei die Strömungsgeschwindigkeit und damit der Druck im Reaktionsrohr variiert. Die folgende Tab. 2 gibt eine Übersicht.

Tab. 2. Darstellung von Thionylcyanid. $t = 200^\circ$

| Nr. | p | mg SOCl_2 /Min. | S:O:CN | % SOCl_2 |
|-----|-----|--------------------------|-------------|-------------------|
| 1 | 60 | 6.7 | 1:0.99:1.94 | 3.8 |
| 2 | 65 | 7.3 | 1:1.07:2.05 | 4.9 |
| 3 | 70 | 7.8 | 1:1.10:2.00 | 4.8 |
| 4 | 75 | 8.4 | 1:0.94:2.04 | 7.8 |
| 5 | 75 | 8.4 | 1:1.08:2.05 | 7.2 |

p gibt den am Strömungsmesser abgelesenen Druck in mm α -Brom-naphthalin und die folgende Spalte die je Min. überströmende Menge SOCl_2 in mg/Min. an. Die Versuchsdauer lag zwischen 20 und 40 Min., so daß etwa 150 bis 300 mg SOCl_2 bei jedem Versuch zur Reaktion kamen. Die Analysenergebnisse zeigen, daß ziemlich reines $\text{SO}(\text{CN})_2$ vorgelegen hat. Die letzte Spalte gibt den Gehalt des Reaktionsproduktes an unumgesetztem SOCl_2 .