Bild 6  
Anthracen

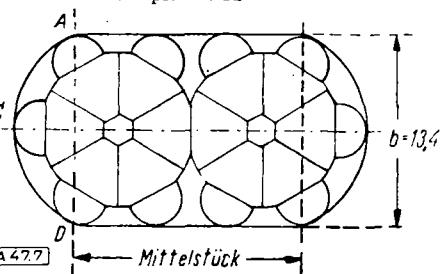
Biphenyl (Bild 7): 2 Kreisabschnitte mit  $r = 7.6$  cm (wie Benzol) und Zentriwinkel  $\alpha = 120^\circ$ . Dazwischen rechteckige Fläche,  $a = 17.7$ ,  $b = 13.4$  cm. Scheibendicke  $h = 5.2$  cm, wie Benzol.

$$O = 4 \cdot \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2ab + 2ah + \frac{4\pi r h}{3} \\ = 1006.6 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177 \text{ \AA}^2$$

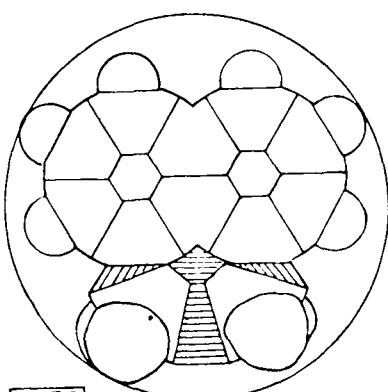
p-Terphenyl: Analog Biphenyl, nur ist hier  $a = 26.3$  cm

$$O = 1376 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 242 \text{ \AA}^2$$

Mol. Schmelzwärme (aus E = 7°): 6670 cal.

Bild 7  
Biphenyl

Acenaphthen: Angenommen als Kreisscheibe mit  $r = 9.45$  cm,  $h = 5.2$  cm (Bild 8).  $h$  ist wegen der beiden tetraedrischen  $\text{CH}_3$ -Gruppen etwas zu klein gewählt, was aber durch die etwas großzügig zugeteilte Kreisform kompensiert wird.  
 $O = 2\pi r^2 + 2\pi r h = 870 \text{ cm}^2$ , entspr.  $152.8 \text{ \AA}^2$

Bild 8  
Acenaphthen

A 47.8

**Bis-decamethylen-p-phenylen-diamin (V):** Kreisscheibe mit  $r = 13.0 = 9.7$  cm  $0 = 1299 \text{ cm}^2$  entspr.  $263 \text{ \AA}^2$ .  $C_{26}H_{44}N_2$  Mol. Schmelzwärme (aus E = 33.8°): 4120 cal

**Hexachlor-cyclohexan:** An Sesselform, Chlor abwechselnd in trans-Stellung, bestimmt. Aus Kugel geschnittene Scheibe,  $r = 10$  cm. Dicke  $h = 9.2$  cm. Oberfläche ergibt sich aus Kugeloberfläche + 2 Kalottenoberflächen + 2 Kreise mit  $r_1 = 8.9$  cm.

$$O = 4\pi r^2 - 4\pi(r - \frac{h}{2}) + 2\pi r_1^2 = 1067 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 189.1 \text{ \AA}^2$$

**Hexamethylbenzol:** Ebenso berechnet mit  $r = 10$ ,  $r_1 = 9.2$ ,  $h = 7.6$  cm

$$O = 1010 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 177.5 \text{ \AA}^2$$

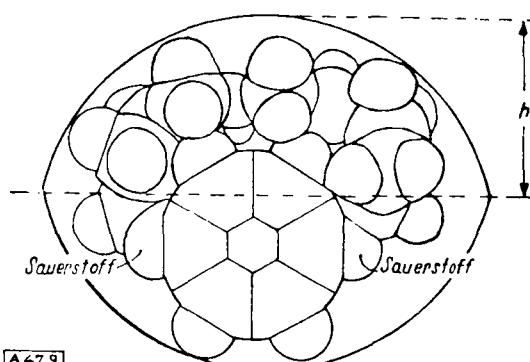
**Hexachlorbenzol:** Ebenso berechnet mit  $r = 10.25$ ,  $r_1 = 9.8$ ,  $h = 6$  cm

$$O = 992 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 174.5 \text{ \AA}^2$$

**Hydrochinon-decamethylenäther (IV):** Grundfläche zusammengesetzt aus zwei gleichen Kreisabschnitten (Bild 9) vom Radius  $r = 12.4$  cm und der Abschnitthöhe  $a = 9.4$  cm; daraus Zentriwinkel:  $\alpha = 152^\circ$ ; daraus Bogenumfang  $u = 32.9$  cm. Scheibendicke  $h = 9$  cm

$$O = 4 \cdot \frac{r^2}{2} \left( \frac{\pi \cdot \alpha}{180} - \sin \alpha \right) + 2uh = 1162.4 \text{ cm}^2 \text{ entspr. } 204.0 \text{ \AA}^2$$

$C_{16}H_{24}O_2$  Mol. Schmelzwärme (aus E = 9.0°): 6190 cal.

Bild 9  
Hydrochinon-decamethylenäther (IV)

Eingeg. am 12. Mai 1947.

(A 47).

## Solvolysereaktionen in Essigsäureanhydrid

Die Darstellung von Germanium- und Zinntetraacetat

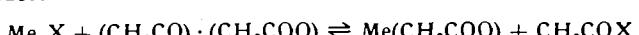
Von

HANS SCHMIDT, CHRISTEL BLOHM und GERHART JANDER aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Chemie in nichtwässrigen, aber „wasserähnlichen“ Lösungsmitteln, deren Leitgedanken von G. Jander<sup>1</sup>) in einer Zusammenfassung ausführlich dargelegt wurden, sind von uns auch die Verhältnisse in Essigsäureanhydrid als Solvens eingehend studiert worden. Das Essigsäureanhydrid hat wie alle „wasserähnlichen“ Lösungsmittel im weiteren Sinne des Wortes für gewisse anorganische und zahlreiche organische Substanzen ein gutes Lösungsvermögen. Während das reine Essigsäureanhydrid den elektrischen Strom kaum leitet, leiten die Auflösungen einiger Substanzen hingegen ausgezeichnet, die gelösten Stoffe liegen in diesem Fall also als Elektrolyte vor. Die schwache Eigenleitfähigkeit des reinen Essigsäureanhydrids ist zum Teil auf eine geringe Eigendissoziation gemäß  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$  zurückzuführen. Infolgedessen sind alle Verbindungen, die in Essigsäureanhydrid gelöst negative Acetationen abspalten, „Basenanaloge“. Sie setzen sich durch eine „neutralisationenaloge“ Reaktion mit allen Verbindungen um, die positive Acetylionen abzuspalten vermögen und daher „Säurenanaloge“ sind:  $(\text{CH}_3\text{CO})\text{X} + (\text{CH}_3\text{COO})\text{Me} = (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{MeX}$ . Hierin bedeuten X einen einwertigen elektronegativen Rest und Me ein einwertiges Metall. Diese Umsetzungen lassen sich durch präparative Versuche sicherstellen und konduktiv.

<sup>1</sup>) G. Jander, Naturwiss. 32 169 [1944].

tometrisch verfolgen. Neben den neutralisationenalogen Reaktionen ist vor allem die Erscheinung der Solvolyse ein weiterer wichtiger Beweis für die Richtigkeit des Dissoziationschemas eines Solvens. Überträgt man die in anderen nichtwässrigen Lösungsmitteln angetroffenen Verhältnisse auf die Solvolyse in Essigsäureanhydrid, so müßte ein Salz oder Säurechlorid mit dem Solvens in der Weise reagieren, daß sich eine basenanaologe und säurenanaologe Verbindung unter Aufspaltung der Lösungsmittelmolekel bildet:



Obwohl zwar einige präparative Arbeiten über das Verhalten von Salzen, Säurechloriden, Estern usw. gegenüber Essigsäureanhydrid in der Literatur verzeichnet sind, wurde das vorliegende Tatsachenmaterial bisher noch nicht systematisch unter dem Gesichtswinkel einer Solvolyse betrachtet. Es war nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, die in Essigsäureanhydrid auftretenden Solvolysereaktionen näher zu untersuchen und zu systematisieren.

### 1. Solvolyseerscheinungen bei Salzen

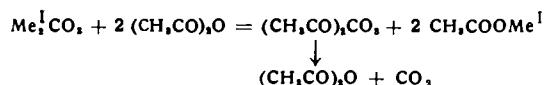
**Carbonate.** Zur näheren Untersuchung der solvolytischen Erscheinungen bei den Metallcarbonaten wurden je 0,1 bis 1 g von ihnen in feingepulvertem und völlig wasserfreiem Zustand mit 25 cm<sup>3</sup> essigsäurefreiem Acetanhydrid in einem Schliffkolben,

der mit Rückflußkühler und Trockenröhren versehen war, im Ölbad allmählich erhitzt. Die Versuchsbedingungen und einige Beobachtungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Metallcarbonat	Temp. des $(CH_3CO)_2O$ am Ende des Vers.	Ver-suchs-dauer h	Farbe der Lösung bei Versuchsende	Bemerkungen
$Li_2CO_3$	Siedetemp.	1	schwach gelblich	Keine $CO_2$ -Entw., keine Solvolyse.
$Na_2CO_3$	Siedetemp.	3	gelb	Schon in der Kälte $CO_2$ -Entw.
$K_2CO_3$	Siedetemp.	3	gelb bis braun	Erst bei zunehmender Erwärmung lebhaftere $CO_2$ -Entwicklung
$Rb_2CO_3$ , $Cs_2CO_3$ , $Tl_2CO_3$	Siedetemp. 110° 130°	$\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	tief gelb schwach gelb farblos	Bei 90° $CO_2$ -Entwicklung u. Solvolyse.
$CaCO_3$	Siedetemp.	1	farblos	Keine $CO_2$ -Entwicklung, keine Solvolyse.
$BaCO_3$ , $ZnCO_3$	Siedetemp.	3	farblos	32%ige Solvolyse
$CdCO_3$	Siedetemp.	2	farblos	Vollständige Solvolyse.
	Siedetemp.	1	farblos	Keine $CO_2$ -Entwicklung, keine Solvolyse.

Tabelle I  
Verhalten einiger Metallcarbonate in erhitztem Essigsäureanhydrid

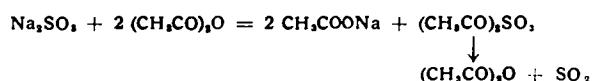
Die Umsetzung der Carbonate erfolgt also zweifellos nach dem Schema:



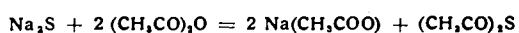
unter Bildung eines Basenanalogen (Me-Acetat) und intermediärer Bildung des Diacetylcarbonats, das wegen seiner Unbeständigkeit in  $CO_2$  und Acetanhydrid zerfällt. Von besonderem Einfluß auf das Eintreten und den Fortschritt der Solvolyse sind vor allem die Löslichkeit des verwendeten Metallcarbonats und des sich jeweils bildenden basenanalogen Metallacetats sowie die Stärke dieses Metallacetats als Basenanalogen. Daher ist beim Lithiumcarbonat trotz der Schwäche des Lithiumacetats als eines Basenanalogen keine Solvolyse festzustellen, da Lithiumcarbonat ebenso wie Lithiumacetat in Acetanhydrid praktisch unlöslich sind. Gleichzeitig mit der erheblichen Zunahme der Löslichkeit von Natriumacetat zum Caesiumacetat steigt aber in derselben Reihe auch der Charakter der Acetate als basenanaologe Elektrolyte. Infolgedessen nimmt die Neigung der Alkalicarbonate zur Solvolyse in Essigsäureanhydrid merklich vom  $Na_2CO_3$  zum  $Cs_2CO_3$  ab. Sie verläuft aber in allen Fällen bei 90° bis 110° quantitativ. Ähnlich wie Rubidium- und Caesiumcarbonat reagiert Thallium (I)-carbonat.

Entsprechend scheinen die Verhältnisse bei den Erdalkalimetalcarbonaten gelagert zu sein. Calciumcarbonat wird nicht solvolytiert, wohl aber Bariumcarbonat. Von den Carbonaten der Metalle der zweiten Nebengruppe trat beim Zinkcarbonat vollständige Solvolyse ein, im Gegensatz zum Cadmiumcarbonat, das nicht angegriffen wurde.

Sulfite. Das Verhalten der Sulfite in Acetanhydrid gleicht im wesentlichen dem der Carbonate. Als Solvolyseprodukte entstehen z. B. im Falle des Na- und K-Sulfits Na- bzw. K-Acetat und  $SO_2$ , deren Entstehung man sich auf Grund folgender Reaktionsgleichung erklären kann:



Sulfide. Auch wasserfreie Sulfide, wie z. B.  $Na_2S$ , erleiden zum Teil unter beträchtlicher Wärmeentwicklung Solvolyse:



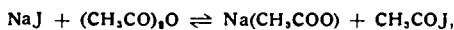
Das entstehende Na-acetat kristallisiert beim Erkalten in Form eines sehr voluminösen Solvatsaus, welches größere Mengen des Diacetylsulfids einschließt und somit dessen quantitative Erfassung erschwert. Auch andere Sulfide wie beispielsweise die des Cu, Pb, As, Sb und Bi erleiden in Acetanhydrid, namentlich beim Erhitzen, wenn auch nicht quantitative, so doch merkliche Solvolyse.

Nitrite. Ein ähnliches Verhalten wie die Nitrate<sup>2)</sup> zeigen die Nitrite gegenüber Acetanhydrid. Im Gegensatz zu den Nitraten solvolytieren einige von ihnen schon in der Kälte und zwar unter  $NO^-$ ,  $N_2^-$  und  $CO_2$ -Entwicklung unter gleichzeitiger Bildung der entsprechenden Acetate. Beim Erhitzen erfolgt in allen untersuchten Fällen, ( $NaNO_2$ ,  $KNO_2$ ,  $AgNO_2$  und  $Ba(NO_2)_2$ ), vollständige Solvolyse. Versucht man die solvolytische Umsetzung zwischen Essigsäureanhydrid und den Nitriten zu formulieren, so kann man als erstes Stadium die normale Bildung von Metallacetat und Acetylinitrit annehmen:



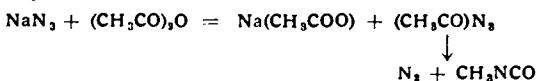
Da aber das Acetylinitrit eine unbeständige und reaktionsfähige Substanz darstellt, die einerseits mit dem Lösungsmittel reagieren, andererseits aber auch leicht in Acetanhydrid und  $N_2O_3$  zerfallen kann, ist es uns wegen der ablaufenden Sekundärreaktionen bisher noch nicht gelungen, den Reaktionsmechanismus eindeutig zu klären.

Halogenide. Die salzartigen Chloride, Bromide und Jodide der Alkalien und auch anderer Metalle sind in Acetanhydrid mehr oder weniger schwerlöslich und werden nicht solvolytiert. Eine Ausnahme hiervon machen  $HgF_2^{(3)}$  und  $AlCl_3^{(4)}$ , in geringem Maße  $NaJ$  und  $KJ$ . Beim Erhitzen einer gesättigten  $NaJ$ -Lösung verfärbt sich die Lösung allmählich von farblos nach gelb bis orange und wird nach eintägigem Stehen unter Feuchtigkeitsabschluß rot. Infolge der Instabilität des Acetyljodids in Acetanhydrid wird das solvolytische Gleichgewicht,

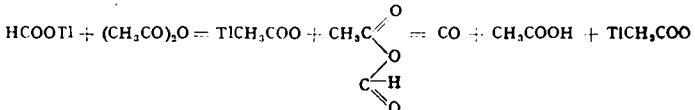


das an und für sich weitestgehend nach links verlagert ist, doch langsam nach rechts verschoben, unter gleichzeitiger Jod-Ausscheidung. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch  $KJ$ .

Cyanide und Azide. Was die Pseudohalogenide anbetrifft, so liegen bezüglich der Cyanide<sup>5)</sup> bereits entsprechende Untersuchungen über ihre Solvolyse vor, die zu dimolekularen Acetyl-cyaniden führt. Ein besonders interessantes Verhalten zeigt das  $NaN_3$ . Schon bei Zimmertemperatur beobachtet man  $N_2$ -Entwicklung, außerdem tritt ein stechender Geruch nach Methylisocyanat auf. Das bei der Solvolyse primär entstehende Acetylazid ist unbeständig und lagert sich unter  $N_2$ -Entwicklung in das stabile Methylisocyanat um:



Formiate. Bei der Solvolyse von Thallium (I)-formiat, die von Freidlin<sup>6)</sup> und Mitarbeitern untersucht wurde, treten als Reaktionsprodukte  $Tl$ -Acetat und als Zersetzungsprodukte des Acetylformiats  $CO$  und Essigsäure auf:



Wir untersuchten anschließend die Einwirkung von Acetanhydrid auf Na-, Ba- und Pb-Formiat und fanden durch quantitative Bestimmungen das oben angegebene Schema auch für diese Salze geltend.

## 2. Die Solvolyse der Verbindungen vom Typus der Säurehalogenide

Im Allgemeinen werden Verbindungen vom Typus der Säurehalogenide teils schon in der Kälte, zum Teil aber erst beim Erwärmen der Lösung solvolytiert, wobei der Gleichgewichtszustand mehr oder weniger weit nach der Seite der Solvolyseprodukte verschoben wird. Bei Entfernung des Acetylchlorids beispielsweise durch Abdestillieren oder Ausfällung mittels Thallium (I)-acetat läßt sich das Gleichgewicht vollständig zu Gunsten der Solvolyseprodukte verlagern. Dabei bilden sich die Acetate der Elemente, von denen sich die Säurehalogenide ableiten, in praktisch quantitativer Ausbeute. In der Literatur finden sich einige Anhalts-

<sup>2)</sup> E. Späth, Mh. Chem. 33, 235 [1912].

<sup>3)</sup> O. Ruff u. G. Bahlauf, Ber. dtsc. chem. Ges. 51, 1758 [1918].

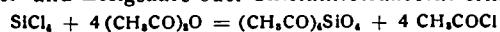
<sup>4)</sup> A. Adrianowsky, Ber. dtsc. chem. Ges. 12, 688 [1879].

<sup>5)</sup> K. Brunner, Mh. Chem. 13, 834 [1892]; 15, 773 [1894].

<sup>6)</sup> L. Ch. Freidlin, A. A. Baladina u. A. J. Lebedewa, Bull. Acad. Sci. URSS, Cl. Sci. chim. 1940, 955; Chem. Zbl. 1941, I, 2907.

punkte für die Reaktion von Säurehalogeniden mit Acetanhydrid wie z. B. die Umsetzung des  $\text{PCl}_5$ <sup>7)</sup> mit Essigsäureanhydrid oder des  $\text{TiCl}_4$ <sup>8)</sup>,  $\text{SnCl}_4$ <sup>9)</sup>,  $\text{SiCl}_4$ <sup>10)</sup>,  $\text{PCl}_3$ <sup>11)</sup> und  $\text{BCl}_3$ <sup>12)</sup>, die alle unter Acetylchlorid-Bildung reagieren. Damit war wohl die Entstehung des Säurenanalogen in allen Fällen eindeutig bewiesen, jedoch nicht die Bildung der im Rahmen unserer Untersuchungen ebenso wichtigen Acetate.

Siliciumtetrachlorid. Das Verhalten des  $\text{SiCl}_4$  in Essigsäureanhydrid ist schon von Friedel und Ladenburg<sup>10)</sup> untersucht worden, die beim Erhitzen von  $\text{SiCl}_4$  in wasserfreier Essigsäure oder in Acetanhydrid neben Acetylchlorid das gemischte Anhydrid der Kiesel- und Essigsäure oder Siliciumtetraacetat erhielten.



Die solvolytische Spaltung des  $\text{SiCl}_4$  wurde von uns in sehr viel verdünnteren Lösungen untersucht und ist durch Zugabe von basenanalogen Thallium(I)-acetat zum Ausfällen des Acetylchlorids beschleunigt worden. Der Ablauf der Umsetzung wurde dabei zur Auffindung etwa entstehender Zwischenprodukte konduktometrisch verfolgt. Eine vorgelegte Lösung von 31,4 mg Thalliumacetat in 25 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid wurde mit einer Auflösung von

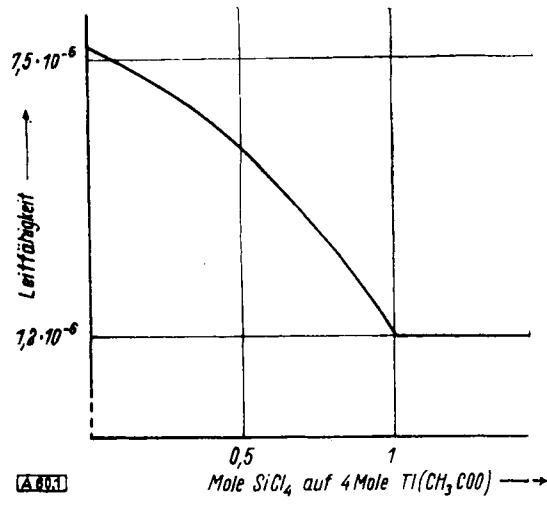
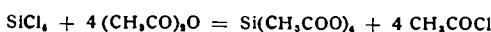
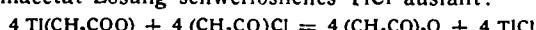


Bild 1  
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer Tl-Acetat-Lösung  
beim Zusatz von  $\text{SiCl}_4$

$\text{SiCl}_4$ , ebenfalls in Essigsäureanhydrid, bei 45° C titriert. Die Titrationskurve (Bild 1) zeigt zunächst eine Abnahme der Leitfähigkeit, da durch das laufend zugesetzte Acetylchlorid, das sich gemäß

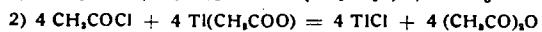
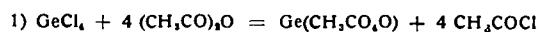


in solvolytischem Gleichgewicht befindet, aus der vorgelegten Thalliumacetat-Lösung schwerlösliches  $\text{TlCl}$  ausfällt:



Beim Molverhältnis von 4 Tl-Acetat pro 1 Mol  $\text{SiCl}_4$  bleibt die Leitfähigkeit trotz Zugabe eines Überschusses an  $\text{SiCl}_4$  praktisch konstant, da  $\text{SiCl}_4$ , ebenso wie seine Solvolyseprodukte in Acetanhydrid nicht leiten.

Germaniumtetrachlorid (Germaniumtetraacetat). Auch  $\text{GeCl}_4$  löst sich leicht in Acetanhydrid, wobei es besonders in der Wärme partiell solvolytisch gespalten wird. Durch Zugabe von basenalogem Thalliumacetat lässt sich die Lage des solvolytischen Gleichgewichts durch „Neutralisation“ des säuren analogen Acetylchlorids unter Bildung von unlöslichem  $\text{TlCl}$  nach der Seite des Germaniumtetraacetats verlagern, das allein in der Acetanhydrid-Lösung verbleibt.



↓  
Die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration einer vorgelegten Thalliumacetat-Lösung (30,7 mg in 25 cm<sup>3</sup>

<sup>7)</sup> H. Ritter, Liebigs Ann. Chem. 85, 208 [1855].

<sup>8)</sup> A. Bertrand, Bull. Soc. chim. France (2) 33, 252 [1880].

<sup>9)</sup> C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 145, 174 [1868]. H. Meerwein u. H. Maier-Huser, J. prakt. Chem. 134, 51 [1932].

<sup>10)</sup> C. Friedel u. A. Ladenburg, Liebigs Ann. Chem. 145, 174 [1868].

<sup>11)</sup> Bechamp, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 10, 946 [1855]. A. van Druten, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 48, 312 [1929].

<sup>12)</sup> H. Meerwein u. H. Maier-Huser, J. prakt. Chem. 134, 51 [1932].

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  mittels einer Auflösung von  $\text{GeCl}_4$  in Acetanhydrid ergibt einen Kurvenverlauf, der dem von Bild 1 völlig entspricht.

Alle Versuche, das Germaniumtetraacetat analog dem Siliciumtetraacetat durch Erhitzen von  $\text{GeCl}_4$  in Acetanhydrid, Abdestillieren des gebildeten Acetylchlorids und Einengen der Lösung zu erhalten, scheiterten. Es hinterbleibt auch bei Destillation unter stark verminderter Druck nur eine braune harzige Masse. Wenn man aber unter Feuchtigkeitsabschluß in einer Schliffapparatur (150 cm<sup>3</sup> Rundkolben mit seitlichem Ansatz für einen Tropftrichter, KPG-Rührwerk und Rückflußkühler mit Trockenrohr) Thalliumacetat (50 g) in Essigsäureanhydrid (100 cm<sup>3</sup>) aufschlämmt und tropfenweise unter starkem Rühren die äquivalente Menge von  $\text{GeCl}_4$ , gelöst in Acetanhydrid (20 cm<sup>3</sup>), zusetzt, 15 Minuten im Ölbad bei 80° und dann bei Zimmertemperatur 45 Minuten kräftig röhrt, so sind die Umsetzungen nach Gleichungen 1) und 2) praktisch vollständig. Das ausgeschiedene  $\text{TlCl}$  wird unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und das Filtrat bei 20 mm im Vacuum auf 10 cm<sup>3</sup> Lösung eingeengt. Beim Erkalten scheidet sich das gesuchte Germaniumtetraacetat in fast theoretischer Ausbeute als feine weiße Nadeln aus, die abfiltriert, mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Äther gewaschen und schließlich im Vacuum getrocknet wurden. Fp. 156° C. Beim zu langsamem Erwärmen des  $\text{Ge}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  erfolgt vor dem Erreichen des Schmelzpunktes Zersetzung. Die Analysenergebnisse

Gef. 24,06% Ge (als  $\text{GeO}_2$ )

Gef. 75,4 % Acetat

Ber. 23,5% Ge

Ber. 76,5% Acetat

zeigen infolge der außerordentlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit etwas zu niedrige Acetat-Werte und demgemäß zu hohe Ge-Werte. Germaniumtetraacetat lässt sich aus Essigsäureanhydrid umkristallisieren und ist in Benzol und Aceton gut, in  $\text{CCl}_4$  weniger gut löslich. Diese Lösungen sind aber noch nicht näher untersucht worden. Ge-Tetraacetat ist außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich und wird zu Essigsäure und Germaniumsäure hydrolysiert.

Zinntetrahalogenide (Zinntetraacetat). Die Einwirkung von  $\text{SnCl}_4$  auf Acetanhydrid ist schon von Friedel und Ladenburg<sup>9)</sup>, A. Bertrand<sup>8)</sup> sowie von H. Meerwein<sup>12)</sup> und H. Aron<sup>13)</sup> untersucht worden. Sie finden Acetylchlorid bzw. eine Molekerverbindung der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ , während die Existenz des angenommenen gemischten Säureanhydrids bzw. Zinntetraacetates experimentell und präparativ nicht bestätigt werden konnte. Da bei der Einwirkung von  $\text{SnCl}_4$  auf Essigsäureanhydrid neben der solvolytischen Umsetzung auch Reaktionen anderer Art zwischen  $\text{SnCl}_4$  und Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Umfang stattfinden, benutztten wir zur Untersuchung der reinen Solvolysevorgänge  $\text{SnBr}_4$  und  $\text{SnJ}_4$ , deren Auflösungen in Acetanhydrid sich als länger haltbar erwiesen. Das Solvolysegleichgewicht wurde dabei durch Ausfällung des Acetylhalogenids als Thallium(I)-Halogenid ganz nach der Seite des Zinntetraacetats verschoben.

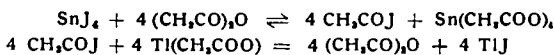


Bild 2 zeigt die graphische Darstellung der konduktometrischen Titration einer vorgelegten Thalliumacetat-Lösung (30,7 mg in 25 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid) mittels einer Auflösung von  $\text{SnJ}_4$  in Acetanhydrid. Die Leitfähigkeit der Thalliumacetat-Lösung nimmt infolge der Ausfällung von  $\text{TiJ}$  und der Bildung von Acetanhydrid sowie von kaum leitendem Zinntetraacetat bis zum Molverhältnis 4  $\text{Ti}(\text{CH}_3\text{COO})$ :1  $\text{SnJ}_4$  ab. Bei Zugabe eines Überschusses an  $\text{SnJ}_4$  steigt das Leitvermögen wieder stark an, was durch die Bildung einer löslichen, leitenden Komplexverbindung zwischen  $\text{TiJ}$  und Zinntetrajodid oder einer Doppelverbindung zwischen Zinntetraacetat und Zinntetrajodid, etwa der Zusammensetzung  $\text{SnJ}_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , bedingt sein kann. In völlig gleicher Weise wie das  $\text{SnJ}_4$  verhält sich  $\text{SnBr}_4$  dem Essigsäureanhydrid gegenüber.

Wie beim Germaniumacetat wurde auch die Existenz des Zinntetraacetats auf präparativem Wege sichergestellt. In der für die Darstellung von Germaniumtetraacetat angegebenen Apparatur, wurde eine Suspension von 16,8 g Thallium(I)-acetat in 100 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid unter dauerndem starkem Rühren portionsweise mit

<sup>10)</sup> H. Aron, Diss. Berlin 1903.

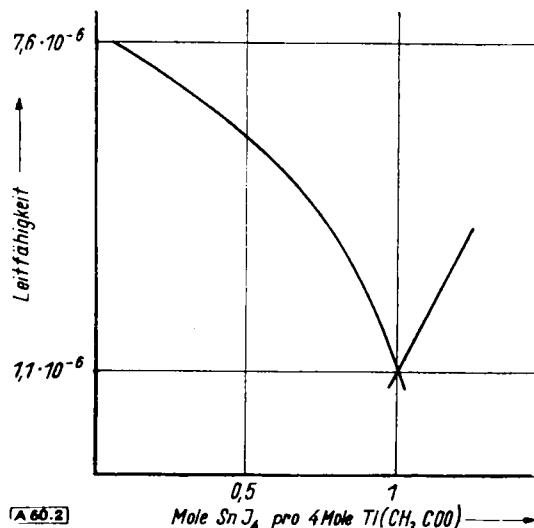


Bild 2  
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer Tl-Acetat-Lösung beim Zusatz von  $\text{SnJ}_4$

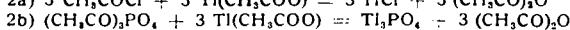
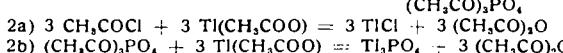
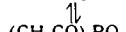
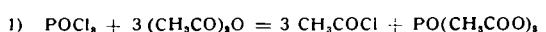
insgesamt 10 g  $\text{SnJ}_4$  versetzt. Die sofort einsetzende Reaktion ließ sich an der Bildung des schwerlöslichen, gelben  $\text{TlJ}$  erkennen. Das Reaktionsgemisch wurde dann 1½ Stunden bei 80° und ½ Stunde bei Zimmertemperatur kräftig gerührt, vom ausgeschiedenen  $\text{TlJ}$  unter Feuchtigkeitsabschluß abfiltriert und das Filtrat im Vacuum bei 20 mm auf ungefähr 50 cm³ eingengegnet. Beim Erkalten schied sich das Zinntetraacetat in weißen Nadeln aus. Das beim Abfiltrieren des Zinntetraacetates gelborange gefärbte Filtrat ergab beim weiteren Einengen nochmals Zinntetraacetat. Im letzten Falle waren jedoch die Krystalle schwach gelb gefärbt. Die Ausbeute ist praktisch quantitativ. Beide Produkte hatten nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vacuum den gleichen Schmelzpunkt von 253° C.

Gef. 33,93% Sn (als $\text{SnO}_2$ )	Ber. 33,4% Sn
Gef. 67,1 % Acetat	Ber. 66,6% Acetat

Das Zinntetraacetat gleicht in seinen chemischen Eigenschaften und seiner Löslichkeit in Bezug auf organische Solventien dem Germaniumtetraacetat.

**Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid.** Die Einwirkung von Acetanhydrid auf  $\text{PCl}_5$ <sup>7)</sup> führt in einer Solvolysereaktion zur Bildung von Acetylchlorid und Phosphoroxychlorid, das in Acetanhydrid stabil sein und darüber hinaus nicht weiter solvolyisiert werden soll. Das entspricht aber nur teilweise den Tatsachen. Wir haben Auflösungen von Phosphoroxychlorid in Acetanhydrid unter verschiedenen Gesichtspunkten untersucht. Dabei wurde festgestellt, wie die Kurve I des Bildes 3 erkennen läßt, daß die spezifische Leitfähigkeit mit wachsender Konzentration bis 0,1 m zunimmt, wenn auch die Zunahme außerordentlich gering ist. Ferner wurde beobachtet, daß das Leitvermögen einer 0,1 m Phosphoroxychlorid-Lösung nicht unerheblich zunimmt und innerhalb von 8 Stunden auf den etwa vierfachen Betrag ansteigt, wie aus dem Verlauf der Kurve II in Bild 3 ersichtlich ist. Parallel mit der Leitfähigkeitszunahme erfolgt eine Gelbfärbung der Lösung, so daß allem Anschein nach die allmählich vor sich gehende Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Acetanhydrid von anderer als solvolytischer Art ist.

Einen gewissen Einblick in die Verhältnisse, wie sie in  $\text{POCl}_3$ -Lösungen vorliegen, geben Fällungen mit verschiedenen Mengen Thallium(I)-Acetat.



Bei der Zugabe von 1 Mol  $\text{POCl}_3$  zu 3 Mol oder 6 Mol  $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{COO})$  war im abfiltrierten Niederschlag das Verhältnis  $\text{TlCl} : \text{Tl}_3\text{PO}_4$  in jedem der beiden Fälle 3 : 1. Es erfolgt also nicht zuerst Fällung des gesamten Acetylchlorids als  $\text{TlCl}$  und Bildung von löslichem Phosphoroxytriacetat gemäß 1), sondern gleichmäßige Bildung

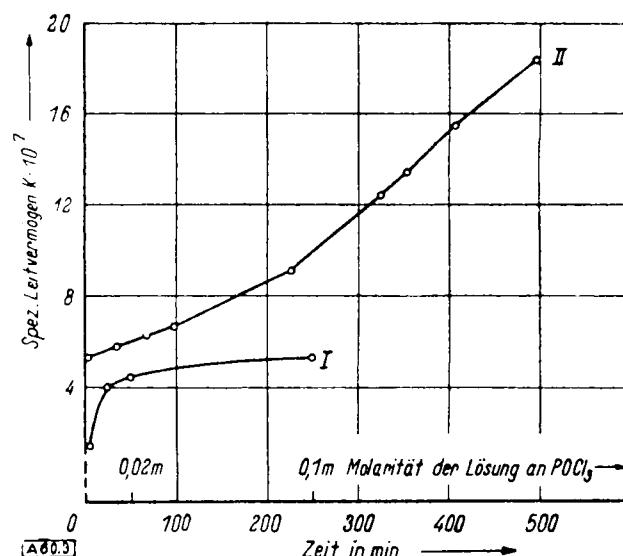


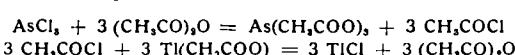
Bild 3  
Änderung der spezifischen Leitfähigkeit einer  $\text{POCl}_3$ -Lösung in Abhängigkeit von Konzentration und Zeit

von unlöslichem  $\text{TlCl}$  und  $\text{Tl}_3\text{PO}_4$  gemäß 2a) und 2b). Das  $\text{POCl}_3$  liegt also beim Molverhältnis von Tl-Acetat zu  $\text{POCl}_3$ , wie 3 : 1 im Überschuß vor, was sich auch durch Gelbfärbung der Lösung bemerkbar macht. Diese Verfärbung der Acetanhydrid-Lösung konnte beim Molverhältnis von Tl-Acetat zu  $\text{POCl}_3$  wie 6 : 1 nicht mehr beobachtet werden.

**Arsentrichlorid, Antimontrichlorid, Wismuttrichlorid.** Auch  $\text{AsCl}_3$  ist in Acetanhydrid weitgehend der Solvolyse unterworfen. Löst man nämlich  $\text{AsCl}_3$  oder auch ein Gemisch aus 1 Mol Arsenciacetat<sup>14)</sup> und 3 Mol  $\text{CH}_3\text{COCl}$  in Acetanhydrid, erwärmt zum Sieden und destilliert, so findet man im Destillat etwa 35% des As als  $\text{AsCl}_3$  und die verbleibenden 65% des As hauptsächlich als Arsenciacetat im Rückstand. Neben der Solvolysereaktion finden aber auch zwischen Acetanhydrid, Arsenciacetat und  $\text{AsCl}_3$ , namentlich beim Erhitzen, Nebenreaktionen statt, da die bei der Destillation der Ansätze verbleibenden Rückstände sowie die darüberstehenden Lösungen blau gefärbt sind.



Auch im Falle des  $\text{AsCl}_3$  kann das Solvolysegleichgewicht durch Zugabe von Thallium(I)-acetat vollständig nach der rechten Seite hin verschoben werden, wobei sich neben schwerlöslichem  $\text{TlCl}$  das Arsenciacetat in quantitativer Ausbeute bildet.



Der Kurvenverlauf, der bei der konduktometrischen Titration einer Auflösung von Thalliumacetat in Acetanhydrid mittels  $\text{AsCl}_3$ , ebenfalls in Acetanhydrid gelöst, bei 45° C erhalten wurde, ist praktisch identisch mit dem von Bild 1 und weist in Übereinstimmung mit dem oben angegebenen Reaktionsschema beim Molverhältnis von  $\text{AsCl}_3$  zu Thalliumacetat wie 1 : 3 einen deutlichen Knickpunkt auf.

Interessant ist, daß nur im Falle des  $\text{AsCl}_3$  und auch nur in der Wärme Solvolyse mit dem reinen Lösungsmittel eintritt, während das  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  auch bei längerem Kochen mit Acetanhydrid keine Reaktion zeigen. Erst durch Zusatz von Thallium(I)-acetat konnte auch im Falle des  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$ , wie konduktometrische Titrationen zeigen, eine vollständige Solvolyse erzielt werden.

### Zusammenfassung

Es wurden von uns an einer Reihe von Salzen und Säurechloriden die Solvolysereaktionen in Acetanhydrid untersucht, wobei wir mit der Untersuchung der Carbonate begannen. Der dabei entstehende basenaloge Stoff, das Metallacetat, und die sich intermediär bildende, unbeständige, säureanaloge Verbindung, das Acetylcarbonat, wurden bewiesen. In ähnlichen Untersuchungen wurde die Bildung der entsprechenden Solvolyseprodukte bei den Sulfiten, Sulfiden, Nitriten, Halogeniden, Formiaten und Aziden weitgehend sichergestellt.

<sup>14)</sup> A. Pictet u. A. Bon, Bull. Soc. chim. France (3), 33, 1141 [1905].

Das in der Literatur beschriebene Verhalten der Säurechloride in Acetanhydrid, wonach diese Stoffklasse in der Lage ist, mit Acetanhydrid Acetylchlorid zu bilden, wurde von uns unter dem Gesichtswinkel der Solvolyse weiter eingehend untersucht. Die Säurechloride der vierten Gruppe des periodischen Systems,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{GeCl}_4$  und  $\text{SnCl}_4$  reagieren unter Bildung von Acetylchlorid und der jeweiligen Tetraacetate. Auf diese Weise konnten von uns zwei in der Literatur noch nicht beschriebene Verbindungen, das Germanium- und Zinn-tetraacetat, dargestellt werden. Die Solvolyse von  $\text{POCl}_3$  führt unter Zugabe

von Thallium(I)-acetat zu  $\text{Ti}_2\text{PO}_4$ . Von  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  reagiert nur das erste mit Acetanhydrid, während beim  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{BiCl}_3$  durch Thallium(I)-acetat Solvolyse erfolgte. Neben der Tatsache, daß auch das Essigsäureanhydrid auf Grund der Solvolysereaktionen in die Reihe der nichtwäßrigen aber wasserähnlichen Lösungsmittel eingezogen werden kann, zeigen die durchgeführten Versuche, daß gerade zielbewußt angesetzte und zweckentsprechend durchgeführte Solvolysereaktionen für die präparative Chemie von besonderer Bedeutung sein können.

Eingeg. 1. Juni 1947. [A 60].

# Über die elektrochemische Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen

Beiträge zur Chemie des Schwefels, VI. Mitteilung<sup>1)</sup>

Von FRANZ FEHÉR und ELISABETH HEUER aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

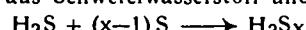
## Einleitung und Problemstellung

Zur präparativen Darstellung von Polyschwefelwasserstoffen gibt es grundsätzlich folgende Möglichkeiten:

1) Die Synthese aus den Elementen entsprechend der Gleichung:



2) Die Synthese aus Schwefelwasserstoff und Schwefel:



3) Die Darstellung aus Derivaten, z. B.

- a) durch Zersetzung anorganischer oder organischer Salze mit Säure;
- b) durch Verseifung der Alkylpolysulfide

4) Die Darstellung durch Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoffverbindungen oder durch Oxydation von Schwefelwasserstoff

- a) auf chemischem Wege
- b) auf elektrochemischem Wege.

Von diesen möglichen Darstellungsmethoden hat bisher nur eine präparative Bedeutung erlangt, nämlich die Umsetzung von Alkali- bzw. Erdalkalipolysulfiden mit Salzsäure. Bei einigen anderen wurde die Bildung geringerer Mengen von Wasserstoffpolysulfiden beobachtet<sup>2)</sup>, während die meisten überhaupt noch nicht näher untersucht worden sind. Bei der Zersetzung von Natriumpolysulfid durch Säure entsteht ein sog. „Rohöl“ oder „rohes Wasserstoffpersulfid“, ein Gemisch mehrerer Polyschwefelwasserstoffe ( $\text{H}_2\text{S}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}_8$ ), aus welchem durch Destillation oder Krackung die einzelnen reinen Verbindungen gewonnen werden können<sup>3)</sup>. Ein Nachteil dieses Verfahrens liegt darin, daß zur Erzielung guter Ausbeuten an Wasserstoffpolysulfid ein unverhältnismäßig großer Säure-Überschuß erforderlich ist<sup>4)</sup>. Es lag deshalb nahe, die Polyschwefelwasserstoffe auf einem anderen, direkteren Wege darzustellen. Außerdem war zu erwarten, daß durch derartige präparative Untersuchungen unsere Kenntnisse über den genetischen Zusammenhang der Wasserstoffpolysulfide mit anderen Schwefel-Verbindungen sowie über die chemische Reaktionsfähigkeit und die Konstitution der einzelnen Vertreter dieser Körperlasse erweitert werden könnten.

Für die Synthese der Polyschwefelwasserstoffe aus den Elementen oder aus Schwefelwasserstoff und Schwefel ist zunächst die Kenntnis der energetischen Verhältnisse dieser Verbindungen erforderlich. Es wurden deshalb auf Grund kalorimetrischer Messungen die Bildungswärmen für  $\text{H}_2\text{S}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}_3$  und  $\text{H}_2\text{S}_4$  bestimmt und mit Hilfe thermodynamisch-statistischer Rechnungen aus spektroskopischen Daten die Gleichgewichtskonstanten der beiden oben angedeuteten Reaktionen für  $\text{H}_2\text{S}_2$  berechnet<sup>5)</sup>:

T (°K)	$K_{p_1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_2}}{p_{\text{H}_2}\cdot p_{\text{S}_2}}$	$a_1 (\%)$ (für $p = 1$ )	$K_{p_2} = \frac{p_{\text{H}_2\text{S}_4}}{p_{\text{H}_2\text{S}_2} \cdot p_{\text{S}_2}}$	$a_2 (\%)$ (für $p = 1$ )
298,1	$1,22 \cdot 10^{-4}$	$9,05 \cdot 10^{-1}$	$1,68 \cdot 10^1$	17,45
400	$1,23 \cdot 10^{-4}$	$2,87 \cdot 10^{-1}$	1,09	20,78
600	$1,41 \cdot 10^{-4}$	0,84	$7,84 \cdot 10^{-1}$	95,73
800	$4,73 \cdot 10^{-1}$	14,4	$2,23 \cdot 10^{-1}$	98,61
1000	1,55	62,7	$1,09 \cdot 10^{-1}$	99,13
1200	0,16	92,7	$7,08 \cdot 10^{-2}$	
1500	$1,80 \cdot 10^{-2}$	99,1	$4,62 \cdot 10^{-3}$	

Tabelle 1

- <sup>1)</sup> I. Mitteilg. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 844 [1941]; II. bis V. Mitteilg. Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
- <sup>2)</sup> A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. 1, 81 [1868]; O. v. Deines, Z. anorg. allg. Chem. 177, 13, 124 [1928]; Kolloid-Z. 62, 145 [1933]; Liebigs Ann. Chem. 440, 213 [1924].
- <sup>3)</sup> I. Bloch u. F. Höhn, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1961, 1971, 1975 [1908]; F. Fehér u. M. Baudler, II., III., IV. Mitteilg.
- <sup>4)</sup> Zur Herstellung von 150 cm<sup>3</sup> Rohöl braucht man 4 l halbkonzentrierte Salzsäure.
- <sup>5)</sup> Die ausführliche Beschreibung unserer kalorimetrischen Messungen und thermodynamisch-statistischen Berechnungen erscheint demnächst in der Z. anorg. allg. Chem.

$\alpha_1$  und  $\alpha_2$  sind die Dissoziationsgrade bei dem Gesamtdruck  $p = 1$  Atm. Wie man erkennt, ist eine Synthese des Wasserstoffdisulfids (und entsprechend vermutlich auch der anderen Polyschwefelwasserstoffe) thermodynamisch bei geeigneten Bedingungen durchaus möglich.

Zu Beginn dieser Arbeit lagen diese Daten noch nicht vor, und es wurde deshalb zunächst die Darstellung der Polyschwefelwasserstoffe auf chemischem Wege versucht. Da diese Verbindungen einmal Oxydationsprodukte des Schwefelwasserstoffes, zum anderen Reduktionsprodukte des Schwefels und der Schwefelsauerstoff-Verbindungen sind, gibt es theoretisch eine sehr große Zahl von Möglichkeiten ihrer Darstellung.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst unsere elektrochemischen Versuche beschrieben werden. Wir beschäftigten uns hierbei vor allem mit der kathodischen Reduktion von Schwefel und Schwefelsauerstoff-Verbindungen, wobei wir uns bei letzteren vorläufig auf die schweflige Säure beschränkten.

Anlässlich von Versuchen zur Herstellung von kolloidem Schwefel unter Verwendung einer teilweise mit Schwefel belegten Platin-kathode und destilliertem Wasser als Elektrolyten beobachteten Müller und Nowakowski<sup>6)</sup> die Bildung von Schwefelwasserstoff. Fischer<sup>7)</sup> stellte Schwefelwasserstoff direkt durch Reduktion von Schwefel dar, indem er eine saure Lösung mit einer Schwefel-Kathode elektrolysierte. Polyschwefelwasserstoff-Bildung wurde von beiden Autoren nicht beobachtet. Es war nun zu klären, ob diese unter den angegebenen Bedingungen überhaupt nicht stattfindet oder ob die Wasserstoffpolysulfide nur als Zwischenprodukte gebildet werden, die im weiteren Verlauf der Elektrolyse wieder zerfallen, unter anderen Bedingungen aber u. U. stabilisiert werden können. Diese Vermutung lag bei den Versuchen von Müller und Nowakowski außerordentlich nahe, da Polyschwefelwasserstoffe in reinem Wassers rasch in kolloid verteilten Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallen. Wir wiederholten deshalb diese Versuche.

Die Elektrolyse von wäßriger schwefliger Säure ist zur Herstellung von Hypodisulfit ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) und elementarem Schwefel schon häufig durchgeführt und beschrieben worden<sup>8)</sup>. Keiner der Autoren beobachtete jedoch das Auftreten von Polyschwefelwasserstoffen oder diskutiert die Möglichkeit ihrer Bildung. Dies mag daran liegen, daß die Versuche z. T. in mäßig saurer Lösung durchgeführt wurden, in welcher sich u. U. gebildete Wasserstoffpolysulfide rasch wieder zersetzen. Andererseits müssen unter den Versuchsbedingungen einiger Autoren nach unseren jetzigen Erfahrungen sicher Polyschwefelwasserstoffe – wenn auch in geringer Menge – gebildet worden sein, die aber als solche nicht erkannt wurden.

## Durchführung der Versuche

Die Wiederholung der Versuche von Müller und Nowakowski zur kathodischen Reduktion von elementarem Schwefel wurde in einem gewöhnlichen Elektrolysiertröpfchen durchgeführt.

Als Kathode wurde ein mit Schwefel überzogenes Platinblech (42 × 42 mm) verwendet; die Anode bestand aus Platinblech gleichen Formats. Der Abstand betrug 5 cm. Es wurde eine Gleichspannung von 220 Volt benutzt und als Elektrolyt destilliertes

- <sup>6)</sup> E. Müller u. R. Nowakowski, Ber. dtsch. chem. Ges. 38, 3781 [1905]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 11, 932 [1905].
- <sup>7)</sup> P. Fischer, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 31, 285 [1925].
- <sup>8)</sup> A. R. Frank, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 10, 450 [1904]; Elbs u. Becker, ebenda 10, 360 [1904]; K. Jellinek, ebenda 17, 157 [1911]; Fischer u. Delmarcel, Bull. Soc. chim. Belgique 24, 236 [1910]; S. R. Carter u. F. James, J. chem. Soc. [London] 125, 2231 [1924]; S. R. Carter, J. Soc. Chem. Ind. 45 T 207; Kunin, Pošnikow, Derbenewa, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. (russ.), 11, 776 [1938].