

Pentaphenyl-äthan und Phosphorpentachlorid. — 3.5 g Kohlenwasserstoff wurden mit 4 g Chlorid 2 Stunden auf 170° erhitzt; beim Aufarbeiten des erhaltenen Produktes ließen sich 1.5 g Triphenylmethylchlorid isolieren, während irgend ein anderes krystallisierbares Derivat nicht zu fassen war. Auch als das Pentaphenyl-äthan in Benzollösung 2 Stunden mit Phosphorpentachlorid gekocht wurde, entstand Triphenylmethylchlorid. Diese leichte und überdies vollständige Zersetzung des Pentaphenyläthans unter Bildung von Triphenylmethylchlorid steht in scharfem Gegensatz zu der Beständigkeit der vizinalen Triphenyl- und Tetraphenyläthanabkömmlinge. Diese Tatsache, die sich den kürzlich von Tschitschibabin¹⁾ mitgeteilten Beobachtungen anschließt, spricht ebenfalls zugunsten der Annahme, daß sich das Hexaphenyl-äthan als ein instabiler Kohlenwasserstoff erweisen dürfte.

Auch an dieser Stelle möchten wir Hrn. Prof. Gomberg für seine wertvolle Unterstützung und die zahlreichen Anregungen danken, durch welche er die Ausführung dieser Arbeit so wesentlich gefördert hat.

Ann Arbor, Mich., U. S. A., April 1907.

**297. Arthur Rosenheim und Richard Levy:
Über wasserfreie Rhodanwasserstoffsäure.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 30. April 1907.)

Gelegentlich einer Untersuchung über verschiedene Oxydations- und Polymerisationsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure zeigte es sich, daß nicht nur die älteren Angaben über die Eigenschaften dieser Säure im wasserfreien Zustande sich außerordentlich widersprechen, sondern auch, daß die als reine Rhodanwasserstoffsäure bisher beschriebenen Stoffe noch niemals analytisch als solche identifiziert sind. Wöhler²⁾ brachte kleine, aus Quecksilberrhodanid geformte Kugeln über Quecksilber in Schwefelwasserstoff- oder Salzsäuregas und beobachtete die Entstehung einer »wasserhellen Flüssigkeit, die sehr bald gelb wird und dann zu einer pomeranzengelben Materie erstarrt.« Hermes³⁾ stellte später bei Wiederholung dieser Versuche fest, daß das Quecksilberrhodanid bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff sich merklich erwärmt, und er erhielt einige Tropfen einer »ätherartigen,

¹⁾ Diese Berichte **40**, 367 [1907]. ²⁾ Gilb. Ann. **69**, 272.

³⁾ Journ. für prakt. Chem. [1] **97**, 470.

sehr schnell verdunstenden Flüssigkeit, die sich sehr bald gelb färbte«. Liebig ¹⁾ hatte schon früher beobachtet, daß die bei der Einwirkung von Salzsäuregas auf geschmolzenes Kaliumrhodanid entstehende Säure »noch ehe sie in die Vorlage gelangt, zersetzt wird«.

Endlich will in neuerer Zeit P. Klason ²⁾ die wasserfreie Säure erhalten haben, indem er die Dämpfe einer im Vakuum destillierenden 10-prozentigen wäßrigen Säurelösung über auf 40° erwärmtes Chlorcalcium leitete und dieselben in einem Kältegemisch stark abkühlte. Er beschreibt die Säure — und diese Angaben sind in alle Lehr- und Handbücher übergegangen — als eine in der Kältemischung flüssige gelbliche Substanz, die sehr flüchtig ist und sich durch einen sehr scharfen Geruch auszeichnet.

Bei einer Wiederholung dieser älteren Angaben, über die später eingehend berichtet werden soll, zeigte es sich, daß die dort gewählten Versuchsanordnungen sämtlich zur Darstellung wirklich reiner Säure nicht geeignet waren, da die Reaktionswärme bei dem Verfahren von Wöhler, sowie die Erwärmung des Chlorcalciums bei dem Verfahren von Klason die Polymerisation und Zersetzung etwa gebildeter Säure außerordentlich beschleunigten. Demgemäß bestand die nach den Angaben von Klason in der Kältemischung kondensierte Flüssigkeit, wie zahlreiche Versuche ergaben, aus einem Gemisch von kondensiertem Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelkohlenstoff und Blausäure, das allerdings stets gewisse Mengen — bisweilen 40—50 % — Rhodanwasserstoffsäure enthält.

Weitere Versuchsreihen zeigten nun, daß man zur Darstellung wirklich reiner wasserfreier Rhodanwasserstoffsäure nach Möglichkeit Wärme — auch Reaktionswärme —, sowie Feuchtigkeit vermeiden muß, und es ergab sich schließlich das folgende Darstellungsverfahren:

In einem Fraktionierkolben von ca. 200 ccm Inhalt wurden ungefähr 20 g durch Schmelzen entwässertes und dann gepulvertes Kaliumrhodanid mit ungefähr der gleichen Menge Phosphorpentoxyd gemischt. An das Destillationsrohr des Kolbens wurde kurz ohne Kühler eine kleine Vorlage von der Form einer Gaswaschflasche angesetzt, die in einem Dewar-Gefäß durch eine Kältemischung gekühlt werden konnte. Der Hals des Kolbens wird durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen eine Bohrung ein Hahntrichter und durch dessen zweite Bohrung eine Glascapillare führt. Der Hahntrichter wird mit konzentrierter Schwefelsäure beschickt, die Glascapillare mit einem Wasserstoffapparat ver-

¹⁾ Pogg. Ann. **34**, 577.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **35**, 403 [1887].

bunden, der Fraktionierkolben mit Eis gekühlt und die Vorlage im Dewar-Gefäß mit einem guten Eis-Kochsalz-Gemisch umgeben. Der ganze Apparat wird mit Wasserstoff gefüllt und dann unter stetigem Nachströmen des Wasserstoffs an der Saugpumpe schwach bis auf ca. 40—60 mm evakuiert.

Läßt man unter fortgesetztem Schütteln des Kolbens in der Eiskühlung tropfenweise die Schwefelsäure einfließen, so beobachtet man das Entweichen von farblosen Dämpfen, die in der Vorlage sich zu einer weißen Krystallmasse kondensieren. Die im Destillationsrohr sich verdichtenden Dämpfe färben sich allmählich gelb und dann rot, und die Reaktionsmasse im Kolben nimmt durch Bildung verschiedener Zersetzungsprodukte der Rhodanwasserstoffsäure eine tief gelbe Farbe an.

Die in der Vorlage vorhandene weiße, trockene Krystallmasse ist wie die Analyse zeigte, reine 100-prozentige Rhodanwasserstoffsäure. Man kann bei dieser Art der Darstellung bei jedem Versuche ca. 1—2 g der Säure darstellen, und die relative Ausbeute bessert sich, wenn man von geringen Mengen Kaliumrhodanid ausgeht. Der Zusatz des Phosphorpentoxydes zum Kaliumrhodanid dient einerseits zur vollständigen Entwässerung der Schwefelsäure, andererseits mildert es die Reaktion zwischen dem Salz und der Schwefelsäure und bewirkt dadurch eine Herabsetzung der Reaktionswärme. Das kurze Ansetzen der Vorlage an das Destillationsrohr des Fraktionierkolbens ohne Dazwischenschaltung eines Kühlrohrs erwies sich deswegen als zweckmäßig, weil die im Kühlrohr kondensierte Rhodanwasserstoffsäure sich sehr schnell polymerisierte, und weil dadurch die Ausbeute sehr verschlechtert wurde.

Die krystallisierte reine Rhodanwasserstoffsäure ist bei 0° im geschlossenen Gefäß mehrere Stunden haltbar. Etwas über dieser Temperatur schmilzt sie schnell unter allmählicher Gelbfärbung der Schmelze. Es war wegen dieser Veränderung bisher nicht möglich, den Schmelzpunkt der Säure scharf zu bestimmen, doch ließ sich schätzungsweise ermitteln, daß derselbe bei ca. 5° liegen muß. Die gelbliche Schmelze wird bei gewöhnlicher Temperatur im geschlossenen Gefäß innerhalb 10—15 Minuten tief rot und erstarrt dann plötzlich unter starker Wärmeentwicklung zu feinen, gelben Krystallnadeln. Bei höherer Temperatur wird dieser Vorgang sehr beschleunigt. Er wird noch eingehender verfolgt werden.

Die wasserfreie Säure ist in Wasser von 0° fast ohne Zersetzung in jedem Verhältnis löslich; Wasser von gewöhnlicher Temperatur bringt ziemlich schnell die Abscheidung der Polymerisationsprodukte hervor. In Äther und Alkohol ist sie ebenfalls spielend löslich.

Der Geruch der frisch dargestellten Säure ist scharf ätzend, wie man ihn schon von verdünnten wäßrigen Lösungen her kennt. Steht

das Präparat einige Zeit an der Luft, so tritt der Geruch nach Blausäure auf. Auf die Haut hat die Säure eine außerordentlich stark ätzende Wirkung:

Zur Analyse wurden abgewogene, in Eiswasser gelöste Mengen der Säure erst alkalimetrisch titriert — zum Nachweis, daß eine freie Säure, nicht etwa im Ammoniumsalz vorlag —, dann die titrierten Lösungen mit Silbernitrat gefällt, das Silberrhodanid auf dem Gooch-Tiegel gewogen und schließlich die äquivalente Silbermenge durch Reduktion im Wasserstoffstrom bestimmt. Sämtliche Bestimmungen ergaben übereinstimmende Werte. Es wurden in drei Proben gefunden

99.7 99.7 99.6 % HCNS.

Zur Bestimmung der Molekulargröße wurden die Siedepunkterhöhungen verdünnter Lösungen in wasserfreiem Äther ermittelt. (Molekulare Siedepunkterhöhung = 21.1).

I. Eine 1.555-proz. Lösung ergab eine Siedepunkterh. von 0.507° $M = 64.7$

II. » 3.145 » » » » » » 1.007° » = 65.7

III. » 3.510 » » » » » » 1.206° » = 61.4

Das theoretische Molekulargewicht ist 59.

Die Untersuchung der Säure, ihrer Zersetzung und Polymerisation wird fortgesetzt.

Wissenschaftlich-chemisches Laborat. Berlin N., 29. April 1907.

Berichtigungen:

Jahrgang 40, Heft 3, S. 683, 112 mm v. o. lies: »3.4.6-Tribrom-« statt

»2.3.6-Tribrom-«.

Jahrgang 40, Heft 4, S. 917, 100 mm v. o. lies: »4.3 g A« statt »4.3 g R«.