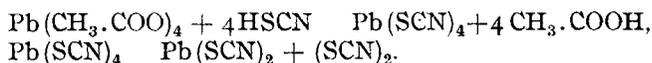


**28. H. P. Kaufmann und F. Kögler:
Blei(4)-Salze der Pseudohalogene.**

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Jena.]
(Eingegangen am 24. Dezember 1924.)

Unter den Stoffen, mit deren Hilfe wir kürzlich aus Rhodanwasserstoffsäure Rhodan darstellten, erwies sich das Bleitetraacetat als besonders geeignet¹⁾. Der Reaktionsverlauf kann dahin gedeutet werden, daß primär Blei(4)-rhodanid entsteht, das augenblicklich in Blei(2)-rhodanid und Rhodan zerfällt:



Diese Umsetzung übertrugen wir nunmehr auf ähnliche Radikale, die häufig halogen-artigen Charakter zeigen. Sie sollen der Kürze halber mit L. Birckenbach²⁾ als Pseudohalogene bezeichnet werden. Wir erhofften von derartigen Versuchen nicht nur eine Erweiterung des Anwendungsgebietes der Bleitetraacetat-Methode, sondern auch die Auffindung von Analogien, die geeignet sind, unsere Ansichten über manche Eigenschaften des Rhodans, z. B. die Hydrolyse und die Polymerisation, zu stützen.

Blei(4)-selenocyanid.

Während die Gewinnung von wasserfreien Lösungen der Rhodanwasserstoffsäure keine Schwierigkeiten machte, gelang es uns bisher auch auf den verschiedensten Wegen nicht, haltbare Lösungen der Selenocyanwasserstoffsäure in organischen Lösungsmitteln darzustellen. Sie fallen äußerst leicht unter Selen-Abscheidung der Zersetzung anheim. Nur verdünnte wäßrige Lösungen, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Bleiselenocyanid bereitet, sind bekannt. Wir nahmen daher zu dem Kaliumsalz Zuflucht, das in völlig wasserfreiem Aceton gelöst und mit einer Lösung von Bleitetraacetat in Chloroform unter starker Abkühlung allmählich versetzt wurde. Während sich die Flüssigkeit gelbrot färbte, fiel Bleiselenocyanid aus. Erstere enthielt nach der Filtration keine Blei(4)-Salze mehr, reagierte mit Wasser unter Bildung von rotem Selen und schied aus Kaliumjodid-Lösung Jod aus. Sie enthielt also vermutlich Selenocyan, das möglicherweise durch den zur Vermeidung einer Oxydation durch Bleitetraacetat notwendigen Überschuß an Kaliumselenocyanid zum Teil als intensiver gefärbtes Polyselenocyanid, z. B. $\text{K}(\text{SeCN})_3$, locker gebunden war. Wir erbrachten den einwandfreien Beweis für die Gegenwart des Selenocyan, indem wir dieses in Analogie zu einer von uns beim Rhodan erprobten Methode an Antipyrin anlagerten und daraus das schön krystallisierte Di-antipyrin-selenid vom Schmp. 236⁰ (unt. Zers.) darstellten. Dessen Identität war durch die vergleichsweise Gewinnung aus Selenbromür und Antipyrin wobei ersteres in der Polyselenid-Form reagiert und bei der Umsetzung Selen abspaltet, leicht zu beweisen. Auch Selenocyan, nach L. Birckenbach³⁾ ganz analog der von F. Linnemann⁴⁾ versuchten und von E. Söderbäck⁵⁾ durchgeführten Rhodan-Herstellung aus Silberselenocyanid und Jod ge-

¹⁾ B. 58, 1553 [1925]

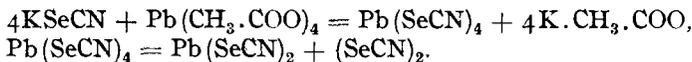
²⁾ B. 58, 786 [1925].

³⁾ l. c.

⁴⁾ A. 120, 36 [1861].

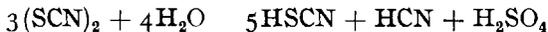
⁵⁾ A. 419, 217 [1919].

wonnen, lieferte das gleiche Antipyrin-Derivat. Damit war der Beweis für folgende Reaktionen erbracht:



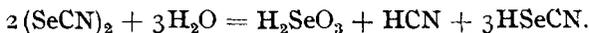
Die Hydrolyse.

Kürzlich⁶⁾ haben wir die Richtigkeit der von N. Bjerrum⁷⁾ aufgestellten Hydrolysen Gleichung des Rhodans



bewiesen, eine Tatsache, die dadurch an Bedeutung gewinnt, daß auch in wäßriger Lösung aus Rhodaniden bei Gegenwart von Oxydationsmitteln primär freies Rhodan entsteht, das augenblicklich hydrolysiert wird. So erscheinen die Methoden der quantitativen Analyse von Rhodaniden durch Oxydation z. B. die jodometrische Bestimmung nach E. Rupp⁸⁾ — in einem neuen Lichte.

Versetzt man eine Lösung von Selenocyan mit Wasser, so tritt Abscheidung von rotem Selen ein, eine Beobachtung, die bereits L. Birckenbach machte. Erwartet man in Analogie zur Rhodan-Hydrolyse die Bildung von Selenocyanwasserstoffsäure, so kann die Selen-Ausscheidung durch deren Unbeständigkeit bei Gegenwart gleichzeitig entstehender anderer Säuren erklärt werden. Sie muß unterbleiben, wenn man diese sofort neutralisiert. In der Tat tritt in alkalischer oder Natriumbicarbonat enthaltender Lösung keine Fällung ein. Sie erscheint erst, sobald man ansäuert. Damit ist die Entstehung von Selenocyanwasserstoffsäure wahrscheinlich gemacht. Das gleichzeitige Auftreten von Cyanwasserstoffsäure ist leicht festzustellen, nicht aber in Analogie zur Hydrolyse des Rhodans die der Schwefelsäure entsprechende Selensäure. An ihrer Stelle hat sich selenige Säure gebildet, erkennbar an der Ausscheidung von Selen und Jod, die eintritt, wenn man die angesäuerte und filtrierte Hydrolysenflüssigkeit mit Kaliumjodid versetzt. Es entsteht somit bei der Hydrolyse des Selenocyan: Selenocyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und selenige Säure. Erstere ist nur in alkalischer oder neutraler Lösung beständig. Für die Hydrolyse stellten wir folgende Gleichung auf:



Die der jodometrischen Bestimmung der Rhomide zugrundeliegende Gleichung hat ihre Erklärung in der Hydrolysenformel des primär durch Oxydation gebildeten freien Rhodans gefunden. Man konnte daher bei dem Selenocyan umgekehrt die Hoffnung haben, durch die Titration eines Selenocyanids, etwa des Kaliumsalzes, mit Jod die für die Hydrolyse des Selenocyan aufgestellte Gleichung zu bestätigen. Durch das Halogen wird aus dem Kaliumselenocyanid zunächst Selenocyan gebildet, das zu seleniger Säure, Cyanwasserstoffsäure und Selenocyanwasserstoffsäure hydrolysiert wird. Letztere unterliegt stets von neuem der Oxydation, so daß schließlich nur selenige Säure und Cyanwasserstoffsäure bzw. Jodcyan als Reaktionsprodukt mit Jod vorliegen. Von dieser Erwägung ausgehend, versetzten

⁶⁾ Ar. 263, 675 [1925].

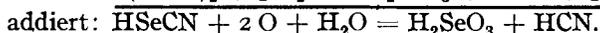
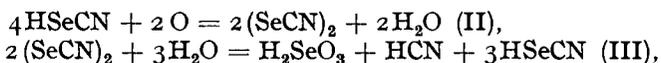
⁷⁾ Die Rhodanide des Goldes und das freie Rhodan, Host und Sohn, Kopenhagen 1918.

⁸⁾ B. 35, 2191 [1902].

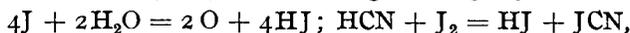
wir eine Lösung von Kaliumselenocyanid, deren Gehalt aus der Menge des in einem aliquoten Teil abgeschiedenen Selen berechnet wurde, mit einem Überschuß von Jodlösung bei Gegenwart von viel Natriumbicarbonat. Nach 1 Stde. wurde mit Natriumthiosulfat zurücktitriert, nicht mit Stärke als Indicator (Jodcyan!), sondern unter Zugabe einiger Kubikzentimeter Schwefelkohlenstoff zur Erkennung des Jods. Nachträgliches Ansäuern zum Zweck der Zerstörung des Jodcyans gestattet zwar die Anwendung von Stärke, doch erschwert nun das ausgeschiedene Selen die Titration. Der in mehreren Versuchen ermittelte Jodverbrauch wies auf folgende Umsetzung hin:



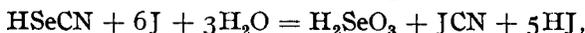
Dieses Formelbild läßt sich in die beiden Reaktionen — Oxydation zu Selenocyan (II) und Hydrolyse in der angenommenen Weise (III) — zergliedern:



Setzen wir die für die Bildung des Sauerstoffs und die Überführung der Cyanwasserstoffsäure in Jodcyan notwendigen Mengen Jod und Wasser ein,



so bleibt folgende, mit I identische Gleichung:

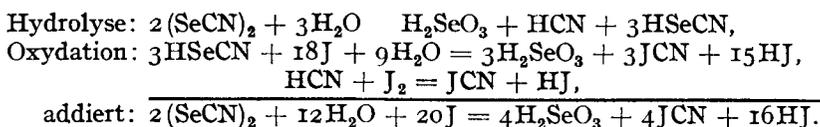


ein Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Hydrolysegleichung. Wir haben übrigens damit gleichzeitig die unseres Wissens erste jodometrische Bestimmung von Kaliumselenocyanid ausgeführt. Sie ist auf die Selen-Analyse zu übertragen, da man Selen, z. B. im Selenschlamm, auch als Kaliumselenocyanid bestimmen kann⁹⁾.

Zwar war auf diese Weise die Hydrolyse des Selenocyans hinreichend sichergestellt, doch kontrollierten wir sie zum Überfluß durch Zersetzung von Selenocyan-Lösungen in Äther und Schwefelkohlenstoff bekannten Gehaltes mit Natriumbicarbonat-Lösung und jodometrische Bestimmung der Hydrolysenprodukte.

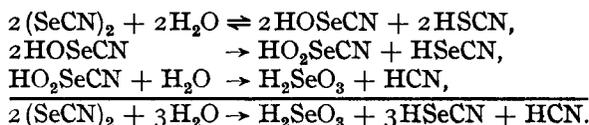
Die Gehaltsbestimmung von Selenocyan-Lösungen durch Umsetzung mit Kaliumjodid — analog dem rhodanometrischen Verfahren — ist infolge von Nebenreaktionen (Kaliumselenocyanid mit Jod und Säure, selenige Säure und Jodwasserstoff) nicht möglich. Wir schüttelten daher eine bekannte Menge Selenocyanid-Lösung mit Wasser, zersetzten die gebildete Selenocyanwasserstoffsäure durch Ansäuern und reduzierten die selenige Säure mit Hydrazinsulfat. Aus der gravimetrisch ermittelten Selen-Menge konnte auf den Gehalt der Selenocyanid-Lösung geschlossen werden.

Der Jodverbrauch wird durch Umsetzung des Jods mit Selenocyanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure bedingt. Er ergibt sich aus folgenden Formeln:



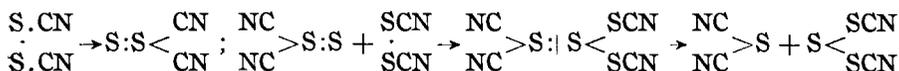
⁹⁾ F. P. Treadwell, Analytische Chemie, Bd. II, 237. Verlag Deuticke 1917.

Die nach dieser Gleichung aus dem Jodverbrauch berechnete Menge Selen stimmte mit der gravimetrisch durch Reduktion ermittelten gut überein, ein weiterer Beweis für unsere Hydrolysgleichung. Man wird nicht fehlgehen, wenn man die Hydrolyse des Selenocyan in folgenden Stufen — Bildung von unterselenocyaniger Säure HOSeCN und selenocyaniger Säure HO₂SeCN — annimmt:



Die „Polymerisation“.

Bei der Polymerisation des Rhodans beobachteten wir¹⁰⁾ das Auftreten von Schwefeldicyanid und Schwefeldirhodanid und erwogen die Möglichkeit, daß primär das Rhodan sich in eine isomere Form umlagert, die Polysulfid-Form. Diese addiert Rhodan und das entstehende labile Zwischenprodukt zerfällt in die erwähnten Komponenten:



Die Beschäftigung mit Selenocyan bot uns eine willkommene Gelegenheit, analoge Reaktionen mit weit weniger empfindlichen Stoffen zu prüfen.

Erhitzt man eine Selenocyan-Lösung in Schwefelkohlenstoff, um die Polymerisation zu beschleunigen, am Rückflußkühler, so vertieft sich die anfangs chromgelbe Farbe der Lösung zu einem Orangegeleb. Nach dem Erkalten scheiden sich an den Gefäßwänden stark doppelbrechende Krystalle ab, die in Äther nahezu unlöslich sind und durch Alkohol unter Selen-Abscheidung zersetzt werden. Aus Benzol umkrystallisiert, schmelzen sie bei 132° und erleiden bei etwa 148° unter Fulmination und Entwicklung roter Dämpfe weitgehende Zersetzung. Dieses Verhalten und die Analyse zeigen, daß das zuerst von Verneuil¹¹⁾ dargestellte Dicyan-triselenid, Se₃(CN)₂, vorlag. Es ist als das Analogon des Schwefelrhodanids zu betrachten, mit dem es — abgesehen von größerer Beständigkeit — eine verblüffende Ähnlichkeit hat. Man bezeichnet es besser als Selen-diselenocyanid und gibt ihm die Struktur Se(SeCN)₂. Bei dem beschriebenen Versuch reagierte die Schwefelkohlenstoff-Lösung, nach Abtrennung des Selen-diselenocyanids, mit Kaliumjodid nicht mehr, ein Beweis, daß das Selenocyan verschwunden war. Säuerte man aber an und setzte Hydrazinsulfat zu, so schied sich reichlich Selen aus. Um die demgemäß in der Lösung noch befindliche Selenverbindung zu isolieren, dampfte man das Lösungsmittel vorsichtig ab, entfernte das mit der Konzentrierung sich weiter ausscheidende Selen-diselenocyanid und erhielt schließlich einen blaßgelben Stoff von unangenehmem Geruch und starker Reizwirkung auf die Schleimhäute, der durch Sublimation im Vakuum gereinigt werden konnte. In Alkohol und Äther löste er sich ohne Zersetzung, desgleichen in kaltem Wasser, doch trat beim Erwärmen der wäßrigen Lösung Selen-Ausscheidung ein. Die Analyse bestätigte die auf

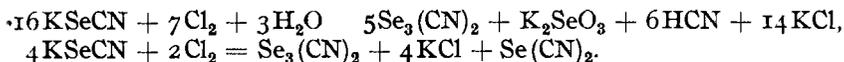
¹⁰⁾ Ar. 263, 675 [1925].

¹¹⁾ A. ch. [6] 9, 353 [1883].

Grund der beschriebenen Reaktion erwartete Identität mit Selen-dicyan $\text{Se}(\text{CN})_2$, das gleichfalls Verneuil¹¹⁾ bereits kannte.

Beim Versuch, Polymerisationsprodukte des Selenocyanans zu erhalten, resultierten also als einzige Reaktionsprodukte Selen-dicyan und Selen-diselenocyan, eine Bestätigung unserer Ergebnisse beim Rhodan, bei dem die große Zersetzlichkeit der entsprechenden Schwefelverbindungen eine erhebliche Erschwerung bedeutete. Da Selen-dicyan und Selen-diselenocyan beständiger sind und weniger leicht in amorphe, hochmolekulare Stoffe übergehen als die entsprechenden Schwefelverbindungen, so ist es beim Selenocyan viel leichter, kristallisierte Stoffe zu isolieren, die den primären Verlauf erkennen lassen. Wir stehen nicht an, auch hier — so lange eine bessere Erklärung nicht möglich ist — den gleichen Reaktionsverlauf anzunehmen, zumal auch beim Selenchlorür die Polyselenid-Form schon häufig angenommen wurde¹²⁾.

Bei der Erörterung der Polymerisation des Rhodans¹³⁾ haben wir den Beweis erbracht, daß die bei Oxydation von Rhodaniden in stark saurer und konz. Lösung entstehenden gelben Stoffe (das „Pseudoschwefelcyan“, „Canarin“ usw.) mit den Polymerisationsprodukten des freien Rhodans identisch sind. Bei den besonderen Verhältnissen der Entstehung der ersteren tritt die Hydrolyse des aus den Rhodaniden primär entstandenen Rhodans hinter der Polymerisation zurück. Wenn nun unter ähnlichen Bedingungen Selenocyanide oxydiert werden, so müßten die analogen Zersetzungs- bzw. Polymerisationsprodukte erwartet werden. Verneuil¹⁴⁾ oxydierte Lösungen von Kaliumselenocyanid mit Chlor und beobachtete anfangs die Bildung von seleniger Säure und eines Anlagerungsproduktes von Selen-diselenocyanid an Kaliumselenocyanid. Im weiteren Verlauf der Reaktion verschwand letzteres wieder, und Selen-diselenocyanid ließ sich in guter Ausbeute isolieren. Daneben erkannte Verneuil die Bildung von Selen-dicyanid und formulierte die sich abspielenden Reaktionen wie folgt:



Ähnliche Ergebnisse erzielten Muthmann und Schröder¹⁵⁾, die eine wäßrige Anreicherung von Kaliumselenocyanid mit Stickstoffdioxid oxydierten. Die Bildung von Selen-dicyanid und Selen-diselenocyanid bei der Oxydation konzentrierter Selenocyanid-Lösung bestätigt unsere Ansichten über das Verhalten des Selenocyanans. Sie stellen gleichzeitig den Chemismus der Oxydation und der sekundären Reaktionen sicher. Primär wird Selenocyan gebildet, das zum Teil hydrolysiert wird — infolgedessen das von Verneuil festgestellte Auftreten von Selen, seleniger Säure und Cyanwasserstoffsäure —, zum Teil aber eine Zersetzung erleidet, die der ersten Phase der Rhodan-Polymerisation entspricht. Dabei entstehen, beginnstigt durch die hohe Konzentration der Lösung und die Gegenwart von Säure (Muthmann und Schröder verbesserten die Arbeiten durch Zusatz von Salpetersäure gegen Ende der Reaktion) Selen-dicyanid und Selen-diselenocyanid.

¹²⁾ z. B.: C. E. Board und F. F. Cope, *Am. Soc.* **44**, 395 [1922]; C. E. Frick ebenda **45**, 1795 [1923].

¹³⁾ *Ar.* **263**, 675 [1925].

¹⁴⁾ *A. ch.* [6] **9**, 326 [1883].

¹⁵⁾ *B.* **33**, 1768 [1900].

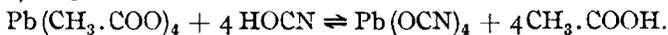
Die von R. Schneider versuchte Rhodan-Darstellung aus Silbercyanid und Schwefelchlorür hat der eine von uns mit F. Schuchardt¹⁶⁾ näher untersucht und die Entstehung von Schwefel-dicyanid und Schwefel-dirhodanid sichergestellt. Die sich abspielenden Reaktionen haben wir durch die Annahme zu erklären versucht, daß das Schwefelchlorür in der Persulfid- und Polysulfid-Form gleichzeitig reagiert und demgemäß zunächst auch die beiden Formen des Dicyan-disulfids entstehen. Als wir nunmehr Selenbromür und Silbercyanid in Äther zur Reaktion brachten (Schneider hatte Selenchlorür und Silbercyanid bereits umgesetzt, ohne bestimmte Ergebnisse zu erzielen), entstanden Selen-dicyan und Selen-diselenocyan. Wir glauben also auch hier eine analoge Erklärung anwenden zu dürfen.

Blei(4)-cyanat.

Die Isolierung des Radikals der Cyansäure, des Oxycyans, versuchten L. Birckenbach und K. Kellermann¹⁷⁾ durch Elektrolyse einer Kaliumcyanat-Lösung in Methylalkohol. Sie gelang nicht, wenn auch die auftretenden Reaktionsprodukte — Formaldehyd und Allophansäure-methylester auf die primäre Entstehung hinwiesen.

Versucht man, sich im voraus über die Eigenschaften des Oxycyans zu orientieren, indem man in Analogie zu den entsprechenden Schwefel- und Selen-Verbindungen bei der Oxydation von Cyanaten primär die Bildung des Radikals annimmt, so könnte die bereits vorhandene Literatur einige, allerdings mit Vorsicht zu benutzende Hinweise geben. Cyanate liefern nach Dehn¹⁸⁾ bei Einwirkung von Natriumhypobromit Stickstoff, in der Lösung Natriumformiat und Natriumcarbonat. Dean¹⁹⁾ erhielt aus Brom und Silbercyanat einen amorphen, unlöslichen Stoff der Zusammensetzung $(\text{AgBrOCN})_x$, der sich mit Wasser zu Stickstoff und Kohlendioxyd zersetzte; Cyanursäure blieb zurück. Oxycyan dürfte demnach gegen Wasser empfindlich sein und bei der Hydrolyse Cyansäure und „untercyanige Säure“ geben; letztere könnte in Stickstoff und Kohlendioxyd zerfallen. Auch die Bildung von Kohlenoxyd, vielleicht auch von Formiat in alkalischer Lösung, wäre denkbar.

Wir destillierten Cyansäure, erhalten durch Erhitzen von Cyanursäure, im Kohlensäure-Strom in stark gekühltes Chloroform hinein. Die stechend riechende Lösung wurde filtriert und in Kältemischung aufbewahrt. Versetzte man sie mit Bleitetraacetat, in Chloroform gelöst, so trat eine Trübung auf, und nach einiger Zeit schied sich an den Gefäßwandungen eine Substanz von zäher, schmieriger Konsistenz ab. Bei weiteren Versuchen erschien sie als sirupartige Masse. Wir betrachten den neuen Stoff als Blei(4)-cyanat. An der Luft färbt es sich in kurzer Zeit braun und wird in Wasser zu Bleidioxyd und Cyansäure hydrolysiert. Auch bei Abschluß von Luft und Feuchtigkeit ist es nicht lange haltbar; im Vakuum trat Aufblähung und Abgabe eines stechend riechenden Gases ein (Oxycyan oder dessen Spaltprodukte?). Geeignete Lösungsmittel wurden nicht gefunden; in Eisessig tritt Zersetzung ein und Bleitetraacetat krystallisiert aus, ein Vorgang, der auf das Gleichgewicht



hinweist.

Infolge der erschwerten Isolierung verzichteten wir auf eine direkte Analyse und begnügten uns damit, das Verhältnis von Blei und Stickstoff quantitativ zu ermitteln.

¹⁶⁾ Dissertat. Schuchardt, Jena 1924. ¹⁷⁾ B. 58, 786 [1925].

¹⁸⁾ Am. Soc. 31, 1230 [1909]. ¹⁹⁾ Soc. 85, 1370 [1904].

Zu diesem Zweck wurde die öfters mit Chloroform gewaschene Fällung schnell in angesäuerte (Schwefelsäure) Kaliumjodid-Lösung übergeführt und das ausgeschiedene Jod titriert. Aus dessen Menge ließ sich der Gehalt an Blei(4)-Salz berechnen. Die bei der Reaktion entstandene Cyansäure zersetzte sich sofort in Kohlendioxyd und Ammoniumsulfat. In letzterem bestimmte man die Menge des Ammoniaks in üblicher Weise.

Das Verhältnis von Stickstoff und Blei stimmte in befriedigender Weise auf die Formel $\text{Pb}(\text{OCN})_4$.

Bei diesen Versuchen hat sich also nicht freies Oxycyan gebildet, sondern die Verbindung des vierwertigen Bleies blieb erhalten.

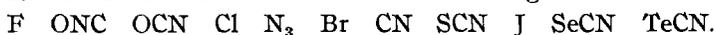
Nach Michael und Hibbert²⁰⁾ soll Cyansäure in organischen Lösungsmitteln als HNCO vorliegen, nach K. Wolgast²¹⁾ in wäßriger Lösung als HOCN . An ein der erstgenannten Struktur entsprechendes Blei(4)-Salz kann also gedacht werden, wenn man auch bisher allen Metallverbindungen der Cyansäure die Struktur MeOCN zugrunde legt. Wir werden versuchen, durch quantitative Bestimmung der Oxydation wäßriger Lösungen des Oxycyans und der Cyanate näheren Einblick in den Chemismus der Zersetzung des Radikals zu erhalten.

Vergleich der Blei(4)-Salze der Pseudohalogene und Halogene.

Nach unseren Versuchen zerfallen Blei(4)-rhodanid und Blei(4)-selenocyanid sofort in die Pseudohalogene und die Blei(2)-Salze, während Blei(4)-cyanat beständig ist. Stellt man einen Vergleich mit den Blei(4)-Salzen der Halogene an, so ergibt sich folgendes Bild:

PbF_4 ²²⁾ :	Fest, bei höherer Temperatur Abspaltung von Fluor.
$\text{Pb}(\text{OCN})_4$:	Sirupös, halbfest, bei Zimmertemperatur kurze Zeit beständig.
PbCl_4 ²³⁾ :	Gelbe, ölige Flüssigkeit, Schmp. -15° , sehr zersetzlich, in der Wärme unter Explosion.
PbBr_4 ²⁴⁾ :	Nicht beständig, zerfällt sofort in PbBr_2 und Brom.
$\text{Pb}(\text{SCN})_4$ ²⁵⁾ :	„ „ „ „ „ „ $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ und Rhodan.
PbJ_4 ²⁶⁾ :	„ „ „ „ „ „ PbJ_2 und Jod.
$\text{Pb}(\text{SeCN})_4$:	„ „ „ „ „ „ $\text{Pb}(\text{SeCN})_2$ und Selenocyan.

Bei der Bestimmung der Zersetzungsspannung in alkoholischer Lösung fanden L. Birckenbach und K. Kellermann folgende Reihe:



Unsere bisherigen Ergebnisse in bezug auf Blei(4)-Salze stimmen damit überein. Blei(4)-cyanat ist wie das Fluorid und Chlorid aus Bleitetraacetat und der freien Säure erhalten worden und zeigt analoges Verhalten gegenüber Wasser. Blei(4)-fluorid ist fest, Blei(4)-chlorid ein Öl, die Konsistenz von Blei(4)-cyanat liegt dazwischen. Blei(4)-rhodanid und Blei(4)-selenocyanid sind wie die analogen Verbindungen des Broms und Jods nicht beständig; ihr Zerfall gibt nach unseren Versuchen die Möglichkeit, die Radikale in wasserfreier Lösung zu isolieren. Das noch weiter rechts stehende Tellurocyan wird zweifellos auch nach der Bleitetraacetat-Methode zu gewinnen

²⁰⁾ A. 364, 130 [1909]. ²¹⁾ Dissertat., Leipzig 1907.

²²⁾ B. Hamiston und C. O. Anderson, J. Soc. Chem. Ind. 38, 413 [1919]; C. Brauer, Z. Ang. 7, 2 [1894]; Ruff und C. Winterfeld, Z. a. Ch. 98, 35 [1916].

²³⁾ Friedrich, B. 26, 1434 [1893]; Matthews, Am. Soc. 20, 817 [1898].

²⁴⁾ Matthews, Am. Soc. 20, 840 [1898]; K. Elbs und Nübling, Z. El. Ch. 9, 778 [1903]; H. Lecher und Goebel, B. 54, 2227 [1921].

²⁵⁾ H. P. Kaufmann und F. Kögler, B. 58, 1553 [1925].

²⁶⁾ G. Auerbach, Z. a. Ch. 28, 1 [1901]; K. Elbs und Nübling, Z. El. Ch. 9, 779 [1903].

sein. Den Rest der Knallsäure findet man zwischen dem Fluorid und dem Cyanat. Das Blei(4)-fulminat dürfte daher beständig sein. Da der Rest der Stickstoffwasserstoffsäure nach dem Wert der Zersetzungsspannung näher am Chlor als am Brom liegt, so könnte unter Umständen (bei geeigneter Temperatur und geeignetem Druck) das Blei(4)-azid sich nachweisen lassen. Mit dem Ausbau der Bleitetraacetat-Methode sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

Blei(4)-selenocyanid.

9 g Kaliumselenocyanid, aus Alkohol umkrystallisiert, löste man in 75 ccm Aceton und gab eine Auflösung von 5,5 g Bleitetraacetat in 125 ccm völlig wasserfreiem Chloroform unter Kühlung in Kältemischung hinzu. Nach der Filtration versetzte man mit 2,7 g Antipyrin und dampfte nach 12 Stdn. das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wurde mit Alkohol aufgenommen, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Natronlauge gefällt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 1,5 g. Nach nochmaligem Auflösen in verd. Alkohol und Ausfällen mit Natronlauge krystallisierte man das Di-antipyryl-selenid (= Bis-[1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolonyl-4]-selenid) aus Benzol um. Rein weiße Krystalle vom Schmp. 236° (unt. Zers.).

Zur Analyse wurde nach Carius mit Salpetersäure aufgeschlossen und mit Hydrazinsulfat reduziert.

0,2122 g Stbst.: 0,0368 g Selen. — $C_{21}H_{22}O_2N_4Se$. Ber. Se 17,46. Gef. Se 17,34.

Der gleiche Stoff wurde erhalten beim Versetzen einer aus Silberseleocyanid und Jod in Äther erhaltenen Selenocyanid-Lösung mit Antipyrin und analoger Weiterbehandlung mit Natronlauge. Er entsteht ebenfalls bei Einwirkung äquivalenter Mengen von Selenbromür auf Antipyrin in Chloroform. Die Reinigung wurde in gleicher Weise durchgeführt.

Aus Selenocyan und anderen organischen Stoffen (z. B. Anilin, α -Naphthol) lassen sich gleichfalls gut krystallisierte Verbindungen erhalten. Auf die Wiedergabe dieser Versuche, die nur präparatives Interesse haben, verzichten wir aus Gründen der Raumsparnis.

Hydrolyse.

a) Oxydation von Kaliumselenocyanid: Den Gehalt der Kaliumselenocyanid-Lösung bestimmte man durch Ausfällen des Selens mit verd. Schwefelsäure. Die Oxydation mit n_{10} -Jodlösung erfolgte in Gegenwart von viel Natriumbicarbonat. Das überschüssige Oxydationsmittel titrierte man nach ca. 1 Stde. mit n_{10} -Thiosulfat zurück.

1. 100 ccm Lösung enthielten 0,4652 g Se. Der theoretische Jodverbrauch müßte demnach für je 10 ccm Kaliumselenocyanid-Lösung 35,24 ccm n_{10} -J betragen. Eine Parallelbestimmung ergab 0,4661 g Se, entsprechend 35,32 ccm n_{10} -J.

Der gefundene Jodverbrauch betrug für 10 ccm Lösung, 35,16 ccm, 35,22 ccm, 35,08 ccm n_{10} -Jod. Der verwandte Überschuß des letzteren betrug 15—20 ccm.

2. Selen in 50 ccm Lösung 0,2875 g (Parallelversuch 0,2904 g). Theoretischer Jodverbrauch für 10 ccm: 43,56 ccm n_{10} -Jod (44 ccm). Gefunden wurden: 43,69, 43,82, 43,73 ccm n_{10} -Jod.

b) Hydrolyse des Selenocyan bei Gegenwart von Natriumbicarbonat: Ätherische Lösungen von Selenocyan schüttelte man mit Wasser, säuerte an und vervollständigte die Selen-Ausscheidung durch Zugabe von Hydrazinsulfat.

60 ccm Lösung enthielten 0,1745 g Se. — 50 ccm Lösung enthielten 0,1453 g Se.

Aliquote Mengen der ätherischen Lösung wurden nun mit starker Natriumbicarbonat-Lösung geschüttelt. Nach 2-stdg. Stehen gab man einen Überschuß von $n/_{10}$ -Jodlösung hinzu und titrierte diesen nach wiederum 1 Stde. zurück.

Verbraucht wurden für 10 ccm: 18.59, 18.57, 18.63 ccm $n/_{10}$ -Jod. — Ber. 18.38 ccm $n/_{10}$ -Jod.

Polymerisation.

Eine aus Silberselenocyanid und Jod dargestellte Lösung des Selenocyanids in Schwefelkohlenstoff erhitze man 7 Stdn. am Rückflußkühler. Die Isolierung des Selen-dicyans und Selen-diselenocyanids, deren Mengen ungefähr gleich waren, geschah in der bereits geschilderten Weise.

Der Selen-Gehalt wurde durch Oxydation mit konz. Salpetersäure und Reduktion mit Hydrazinsulfat bestimmt. Der in Äther und Schwefelkohlenstoff lösliche Anteil gab auf 0.1105 g nach der Fällung 0.0675 g Selen, entsprechend 60.95 %. Ber. für $\text{Se}(\text{CN})_2$: 60.35 % Se. 0.1232 g des aus Schwefelkohlenstoff abgeschiedenen und aus Benzol umkrystallisierten Stoffes enthielten 0.1018 g Selen 82.63 %. Ber. für $\text{Se}_3(\text{CN})_2$: 82.04 % Se.

Blei(4)-cyanat.

6 g Cyanursäure (Kahlbaum) destillierte man in 275 ccm Chloroform hinein bei Abkühlung auf -18° . Nach Filtration erfolgte Zugabe von 7.4 g Bleitetraacetat, gelöst in Chloroform. Der Niederschlag wurde mehrermale mit völlig wasserfreiem Chloroform gewaschen und einige Zeit stehen gelassen. Einen Teil der zähen Masse brachte man in stark mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumjodid-Lösung.

Zur Titration des hierbei ausgeschiedenen Jods waren nötig:

1. 23.8 ccm $n/_{10}$ - $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, entsprechend 0.2466 g Pb.
2. 18.68 „ „ „ „ 0.1935 g „.

Die Lösungen 1 und 2 wurden alkalisch gemacht und das Ammoniak in vorgelegte $n/_{10}$ -Schwefelsäure destilliert. Das gebildete Ammoniak hatte neutralisiert:

1. 48.0 ccm $n/_{10}$ - H_2SO_4 , entsprechend 0.06725 g N.
2. 36.97 „ „ „ „ 0.0518 g „.

Das Verhältnis von Stickstoff zu vierwertigem Blei ist also bei 1. 0.2727, bei 2. 0.2677. Ber. für Bleitetraacyanat: 0.27046.