

## 92. Christian Johannes Hansen: Wäßrige Lösungen von Rhodanid-SO<sub>2</sub>-Komplexen.

(Eingegangen am 14. Februar 1933.)

Eine Anzahl von Rhodaniden addiert in fester Form 0.5—1 Mol. SO<sub>2</sub> unter Bildung von gelb gefärbten Produkten, so das Kalium-, Rubidium-, Caesium- und Calciumrhodanid, während Ammonium-, Natrium-, Strontium- und Bariumrhodanid kein SO<sub>2</sub> addieren<sup>1)</sup>. Derartige gelb bis orange gefärbte SO<sub>2</sub>-Additionsprodukte sind auch von vielen anderen Salzen bekannt<sup>2)</sup>, von denen das wichtigste die Thiosulfat-SO<sub>2</sub>-Verbindung<sup>3)</sup> darstellt.

Wie gefunden wurde, beschränkt sich die Eigenschaft, SO<sub>2</sub> zu addieren, indessen nicht auf einzelne feste Rhodanide, sondern stellt eine allgemeine Eigenschaft des Rhodan-Ions CNS' in wäßriger Lösung dar, da nicht nur Rhodanide, sondern auch freie Rhodanwasserstoffsäure in wäßriger Lösung SO<sub>2</sub> addieren, wie im folgenden gezeigt werden soll.

Wird SO<sub>2</sub> in irgend eine Rhodansalz- oder wäßrige Rhodanwasserstoffsäure-Lösung eingeleitet, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb mit einem Stich ins grüne, und bei höheren Salz-Konzentrationen geht die Farbe dann in ein sattes Gelb über. Die SO<sub>2</sub>-Aufnahme ist mit einer erheblichen Temperatur-Erhöhung verbunden, wobei die aufgenommene Menge mit abnehmender Temperatur stark ansteigt, und zwar bis auf etwa 2 Mol. SO<sub>2</sub> je Mol. Rhodanid bei Temperaturen in der Nähe des Gefrierpunktes. Noch bei Zimmer-Temperatur ist die aufgenommene Menge SO<sub>2</sub> in der Regel wesentlich größer als 1 Mol., wenn die Salz-Konzentration groß genug ist. Auf jeden Fall ist die aufgenommene SO<sub>2</sub>-Menge stets sehr viel größer als von dem in der Lösung vorhandenen Wasser unter gleichen Bedingungen aufgenommen werden würde.

Die entstehenden Komplexe sind außerordentlich wasser-löslich. Während z. B. eine gesättigte Rhodanammonium-Lösung bei 20° 62% (NH<sub>4</sub>)CNS enthält, 10 Tle. Wasser somit 16.3 Tle. lösen, konnten mit 10 g Wasser unter Einleiten von SO<sub>2</sub> bis zur Sättigung fast 70 g bei 13—14° aufgelöst werden. Noch löslicher ist die entsprechende Kaliumverbindung. Eine bei 20° gesättigte Kaliumrhodanid-Lösung enthält 68.5% KCNS, so daß 10 Tle. Wasser also 21.8 Tle. Salz zu lösen vermögen. In Gegenwart von SO<sub>2</sub> konnten mit 10 g Wasser dagegen glatt 100 g Kaliumrhodanid bei 14—15° in Lösung gebracht werden, wobei die Sättigung mit Salz indessen noch nicht erreicht war.

Die Lösungen zeigen eine erhebliche SO<sub>2</sub>-Tension, deren Bestimmung jedoch nur technisches Interesse hat. Es soll darüber später an anderer Stelle berichtet werden. Doch lassen sie sich bei geeigneter Führung des Waschverfahrens ohne weiteres dazu benutzen, um SO<sub>2</sub> aus Röstgasen und dergleichen vollständig auszuwaschen und in reiner Form wieder daraus abzuschcheiden. Denn die in der wäßrigen Lösung stark hydrolytisch gespaltenen Verbindungen geben ihr SO<sub>2</sub> leicht wieder ab, so daß beim Abdunsten der schwefligen Säure an der Luft die reinen Rhodanide zurückbleiben bzw. auskrystallisieren. Auch durch Auskochen unter vermindertem

<sup>1)</sup> Ephraim u. Kornblum, B. **49**, 2007 [1916].

<sup>2)</sup> Literatur s. Hansen, Chem.-Ztg. **57**, 26 [1933].

<sup>3)</sup> Foerster u. Vogel, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **155**, 161 [1926]; Hansen, Ztschr. angew. Chem. **45**, 647 [1932].

Druck bei wenig erhöhten Temperaturen läßt sich das  $\text{SO}_2$  austreiben, wobei das Rhodanid unverändert zurückerhalten wird, womit die chemisch-physikalischen Grundlagen für ein besonders wirksames Verfahren zur Gewinnung von schwefliger Säure aus Gasen gegeben sind.

Diese Lösungen besitzen aber noch eine andere wichtige und technisch verwertbare Eigenschaft: Sie nehmen aus Gasen außerordentlich schnell Schwefelwasserstoff auf, der mit der schwefligen Säure unter Bildung von Schwefel und Wasser nach der bekannten Gleichung:  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  unmittelbar Schwefel liefert, wobei das Rhodansalz unverändert wieder zurückgebildet wird.

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden so angestellt, daß die ihrem Gehalt und ihrer Menge nach genau bekannte Salzlösung in Meßzylindern mit reinem  $\text{SO}_2$  aus einer Bombe behandelt und die aufgenommene Menge durch die Gewichtszunahme ermittelt wurde. Dies ist zulässig, da, wie aus anderweitig mitgeteilten Untersuchungen bekannt ist, bei den in Frage stehenden niedrigen Temperaturen innerhalb der kurzen Versuchs-Dauer eine Zersetzung der Rhodansalzlösungen nicht eintritt<sup>4)</sup>. Gelegentlich wurde auch eine abgewogene Menge des festen Salzes mit der abgemessenen Wasser-Menge unmittelbar mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Das Einleiten wurde so lange bei einer bestimmten Temperatur fortgesetzt, bis eine Gewichtszunahme nicht mehr zu beobachten war. Daß auf diese Weise die Sättigung erreicht war, konnte daran erkannt werden, daß die Lösungen bei der geringsten Temperatur-Zunahme lebhaft  $\text{SO}_2$  unter Aufperlen abgaben.

1) Rhodanammonium: a) 50 ccm bzw. 54.5 g einer 45-proz. Rhodanammonium-Lösung,  $d = 1.097$ , entsprechend 24.5 g  $(\text{NH}_4)\text{CNS} = 0.322$  Mol., wurden bei  $15^\circ$  Endtemperatur mit  $\text{SO}_2$  behandelt. Unter vorübergehender Erwärmung auf etwa  $30^\circ$  wurden 22.5 g  $\text{SO}_2 = 0.352$  Mol. aufgenommen. Das Volumen der erhaltenen Lösung von 77.0 g betrug 62.5 ccm,  $d = 1.23$ , und das Verhältnis von  $\text{SO}_2 : (\text{NH}_4)\text{CNS} = 1.09 : 1.00$ . Die Lösung war nicht vollkommen mit  $\text{SO}_2$  gesättigt. — b) 60 g einer 50-proz. Rhodanammonium-Lösung,  $d = 1.13$ , oder 53 ccm wurden zunächst bei  $17^\circ$  mit  $\text{SO}_2$  gesättigt, wobei die Temperatur vorübergehend auf etwas über  $30^\circ$  anstieg. Das Gewicht der Lösung stieg auf 86.0 g, das Volumen auf 68 ccm, so daß das spez. Gew. jetzt  $d = 1.27$  betrug. Aufgenommen waren auf 30 g  $(\text{NH}_4)\text{CNS} = 0.395$  Mol. 26.0 g  $\text{SO}_2 = 0.406$  Mol., also 1.03 Mol.  $\text{SO}_2$  je Mol. Rhodanid. Es wurde dann bei  $13.5^\circ$  weiter  $\text{SO}_2$  eingeleitet, wobei das Gewicht der Lösung auf 91.0 g, das Volumen auf 70.5 ccm und das spez. Gew. auf  $d = 1.29$  stieg. Aufgenommen waren nunmehr 31.0 g  $\text{SO}_2 = 0.484$  Mol., je Mol. Rhodanid somit 1.227 Mol. Bei  $8.7^\circ$  wurden erhalten 97.9 g Lösung oder 73.5 ccm,  $d = 1.33$ , aufgenommen waren 37.9 g  $= 0.592$  Mol. Das Verhältnis  $\text{SO}_2 : (\text{NH}_4)\text{CNS}$  war auf 1.50 : 1.00 gestiegen. Bei  $3^\circ$  schließlich betrug das Gewicht und das Volumen der Lösung 109.6 g bzw. 80.5 ccm, das spez. Gew.  $d = 1.36$ . Aufgenommen waren 49.6 g  $\text{SO}_2 = 0.775$  Mol., somit 1.96 Mol. je Mol. Rhodanid. Die graphische Darstellung, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wird, zeigt, daß die Aufnahme der schwefligen Säure mit abnehmender Temperatur stark ansteigt. — c) In eine Mischung

<sup>4)</sup> Hansen, Ztschr. angew. Chem. 45, 581 [1932].

von 10 ccm Wasser und 50 g Ammoniumrhodanid wurde SO<sub>2</sub> in schnellem Strom eingeleitet. Das Salz löst sich sehr leicht auf, wobei die Temperatur vorübergehend auf über 30° ansteigt. Nachdem alles Salz gelöst war, wurden noch 10 g festes Salz zugegeben, das ebenfalls in Lösung ging. Zuletzt schwammen die noch nicht gelösten Krystalle auf der Lösung, ein Zeichen, daß das spez. Gew. über 1.31, das des festen Salzes, gestiegen war. Erhalten wurden bei 13° Endtemperatur 126.8 g Lösung bzw. 96 ccm von einem spez. Gew.  $d = 1.32$ . Auf 60 g (NH<sub>4</sub>)CNS = 0.789 Mol. waren aufgenommen 56.8 g SO<sub>2</sub> = 0.888 Mol., also 1.13 Mol. je Mol. Rhodanid. Darauf wurden noch 10 g Salz zugegeben, die sich indessen nicht mehr vollständig lösten. — d) 100 ccm einer Lösung von 48.8%, spez. Gew.  $d = 1.1085$ , enthaltend 54.0 g (NH<sub>4</sub>)CNS, wurden bei etwa 15° annähernd mit SO<sub>2</sub> gesättigt und dann an der Wasser-Luftpumpe in einem Wasserbade von 40° vorsichtig evakuiert. Nach 20 Min. enthielt die Lösung im ganzen nur noch 0.16 g SO<sub>2</sub>, dagegen wurden 54.1 g Ammoniumrhodanid wiedergefunden. Das Rhodanid war also vollkommen unzersetzt geblieben, die schweflige Säure fast vollkommen ausgetrieben.

2) Rhodankalium: a) 50 g einer 50-proz. Rhodankalium-Lösung,  $d = 1.285$ , wurden bei 8° mit SO<sub>2</sub> gesättigt. Erhalten wurden 82.2 g bzw. 58 ccm Lösung,  $d = 1.48$ . Auf 25 g KCNS = 0.258 Mol. waren aufgenommen 32.2 g SO<sub>2</sub> = 0.503 Mol., je Mol. Rhodanid also 1.95 Mol. SO<sub>2</sub>. Die Lösung wurde über Nacht offen stehen gelassen. Bei einer Endtemperatur von 11° betrug das Verhältnis dann noch 1.54 : 1.00. — b) In eine Mischung von 10 g Wasser und 50 g Rhodankalium wurde in schnellem Strom SO<sub>2</sub> eingeleitet, wobei die Temperatur vorübergehend auf 40° anstieg. Die bei 12° gesättigte Lösung hatte ein Gewicht von 112.5 g und ein Volumen von 68 ccm, und entsprechend ein spez. Gew.  $d = 1.65$ . Aufgenommen waren 52.5 g SO<sub>2</sub> = 0.820 Mol. auf 50 g KCNS = 0.515 Mol., je Mol. KCNS also 1.59 Mol. SO<sub>2</sub>. Nach und nach wurden weitere 50 g Rhodankalium unter dauerndem Einleiten von SO<sub>2</sub> zugegeben, die glatt gelöst wurden. Bei einer Temperatur von 14° betrug das Volumen der noch nicht mit SO<sub>2</sub> gesättigten Lösung 129 ccm, das Gewicht 204 g, das spez. Gew.  $d = 1.585$ . Aufgenommen waren 94.2 g SO<sub>2</sub> = 1.39 Mol., also auf 100 g KCNS = 1.019 Mol. 1.39 Mol. oder auf 1 Mol. 1.42 Mol. SO<sub>2</sub>. Nach längerem Abdunsten eines Teils des SO<sub>2</sub> an der Luft schied sich reines KCNS aus.

3) Rhodannatrium: In 106.3 g einer 27-proz. Rhodannatrium-Lösung, entsprechend 28.75 g = 0.354 Mol.,  $d = 1.13$ , deren Volumen 94 ccm betrug, wurde SO<sub>2</sub> bis zur Sättigung eingeleitet. Die bei einer Endtemperatur von 9° gesättigte Lösung hatte aufgenommen 29.9 g, entsprechend 0.477 Mol. SO<sub>2</sub>, so daß auf 1 Mol. NaCNS 1.32 Mol. SO<sub>2</sub> aufgenommen waren. Das spez. Gew. war auf 1.23 gestiegen.

4) Rhodancalcium: 70 ccm bzw. 81.65 g einer Rhodancalcium-Lösung, spez. Gew.  $d = 1.167$ , enthaltend 22.07 g Ca(CNS)<sub>2</sub> = 0.2828 Mol. Ca(CNS)<sub>2</sub>/2, wurden mit SO<sub>2</sub> gesättigt. Bei einer Endtemperatur von 7° wurden erhalten 82.2 ccm bzw. 102.9 g Lösung, spez. Gew.  $d = 1.25$ . Aufgenommen waren 21.25 g SO<sub>2</sub> = 0.332 Mol., also je 1 Mol. Rhodan 1.175 Mol. SO<sub>2</sub>. Zum Unterschied von Rhodanbarium-Lösungen hatte sich kein Calciumsulfid abgeschieden.

5) Rhodanbarium: Hiermit können entsprechende Versuche nicht durchgeführt werden, da sich schon bald nach Beginn des Einleitens das sehr schwer lösliche Bariumsulfid abzuscheiden beginnt.

6) Freie Rhodanwasserstoffsäure: a) In 76 ccm bzw. 76.9 g einer Lösung vom spez. Gew.  $d = 1.012$ , die 5.52 g HCNS und 0.20 g  $H_2SO_4$  enthielt und durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure zu einer Rhodanbarium-Lösung hergestellt war, wurde bis zur Sättigung  $SO_2$  eingeleitet. Die farblose Lösung färbte sich sofort beim Einleiten in genau gleicher Weise wie die Salzlösungen gelb und nahm bei einer Endtemperatur von  $4.5^0$  16.9 g  $SO_2$  auf. Es wurden erhalten 93.8 g bzw. 82.5 ccm einer Lösung vom spez. Gew.  $d = 1.14$ . Infolge der geringen Konzentration der Lösung ist zu erwähnen, daß das darin enthaltene Wasser — 71.2 g — bei  $4.5^0$  etwa 14 g  $SO_2$  aufzunehmen vermag. Somit sind durch die Anwesenheit der freien Rhodanwasserstoffsäure fast 3 g  $SO_2$  mehr aufgenommen, worauf auch die starke Gelbfärbung der Lösung hindeutet. — b) 57 ccm bzw. 63.2 g einer wäßrigen Rhodanwasserstoffsäure,  $d = 1.11$  von einem Gehalt von 46.30%, was 23.8 g HCNS bzw. 0.402 Mol. entspricht, wurden mit  $SO_2$  bis zur Sättigung behandelt. Das  $SO_2$  wird begierig unter Erwärmung aufgenommen. Bei einer Endtemperatur von  $10^0$  waren 27.1 g  $SO_2 = 0.423$  Mol. aufgenommen, also auf 1 HCNS 1.054 Mol. Das Gewicht der Lösung war auf 90.3 g, das Volumen auf 72.5 ccm und das spez. Gew. auf  $d = 1.247$  gestiegen.

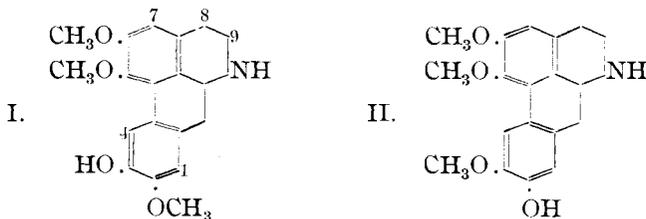
Essen-Stadtwald, den 13. Februar 1933.

### 93. G. Barger, J. Eisenbrand, L. Eisenbrand und E. Schlittler: Die Konstitution des Laurotetanins.

[Aus d. Institut für Medizin. Chemie d. Universität Edinburgh.]

(Eingegangen am 11. Februar 1933.)

Dem Laurotetanin, einem in den Lauraceen weit verbreiteten Alkaloid, kommt nach G. Barger und R. Silberschmidt<sup>1)</sup>, sowie nach E. Späth und F. Strauhal<sup>2)</sup> eine der Formeln I oder II zu. Die Methylierung



<sup>1)</sup> Journ. chem. Soc. London 1928, 2919.

<sup>2)</sup> B. 61, 2395 [1928]. Nachdem nunmehr die Konstitution des von meinem Freunde Greshoff entdeckten Laurotetanins restlos gesichert ist, scheint mir im Interesse meines Schülers Silberschmidt die Klarstellung erwünscht, daß die Identität des Isoglaucins mit dem Glaucin in seiner Edinburger Dissertation („The constitution of Laurotetanine“) schon 1926 bewiesen worden ist. Von unseren Ergebnissen unterrichtete ich Hrn. Späth gelegentlich der Berthelot-Feier, Paris, Oktober 1927, und übersandte weiterhin Hrn. Späth auf seine Bitte Litsea-Rinde. Herbst 1928 forderte mich Hr. Späth auf, unsere Arbeit zu veröffentlichen, da er auch publizieren wolle. Mein daraufhin an Hrn. Späth gesandtes Manuskript kam unberücksichtigt zurück, und unmittelbar darauf erschien die Arbeit von Späth und Strauhal, obwohl ich um eine kurze Frist gebeten hatte. So gewann Hr. Späth eine „Priorität“ von einigen Wochen. Ältere Literatur s. die oben zitierten Abhandlungen. G. Barger.