

Herstellung von reinem Lithiumcyanat

Von

K. Rossmannith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 22. Dezember 1966)

Durch Umsetzung von AgOCN mit Li in Tetrahydrofuran in Gegenwart von Naphthalin wurde ein Gemisch aus Ag und LiOCN erhalten; Extraktion mit Alkohol, Auflösen des rohen Produktes und Ausfällen mit Benzol ergab erstmalig reines, solvatfreies LiOCN .

Reaction of AgOCN with Li in tetrahydrofurane, in the presence of naphthalene yields a mixture of Ag and LiOCN . Extraction with alcohol followed by precipitation with benzene gave, for the first time, pure LiOCN , free of solvent.

Die Herstellung von Lithiumcyanat ist bisher nur in der Patentliteratur beschrieben worden. *Ter Horst* fand, daß beim Schmelzen von Harnstoff mit Alkalimetallcarbonaten Cyanate gebildet werden; so konnte er das bisher unbekannte LiOCN nach Umkristallisation in einer Reinheit von 90,1% erhalten^{1, 2}. Verf. konnte vor kurzem über die Herstellung von LiCN durch Umsetzung von AgCN mit Lithiummetall in Tetrahydrofuran (*THF*) in Gegenwart von Naphthalin berichten³; es sollte nun versucht werden, dieses offenbar allgemeiner anwendbare Verfahren auf die Herstellung von Lithiumcyanat anzuwenden, wobei vor allem eine höhere Reinheit anzustreben war.

Während die LiCN -Herstellung nach der Gleichung $\text{AgCN} + \text{Li} = \text{Ag} + \text{LiCN}$ glatt verläuft und als einziges Nebenprodukt das in *THF* viel leichter lösliche $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ auftritt³, waren bei der Übertragung der Reaktion auf AgOCN Störungen durch Reduktion von primär gebildetem Lithiumcyanat durch überschüssiges Li zu befürchten. Die Ausführung

¹ *W. M. P. Ter Horst*, U. S. Pat. 2 690 957; 5. Okt. 1954.

² *W. M. P. Ter Horst*, U. S. Pat. 2 699 418; 11. Jän. 1955.

³ *K. Rossmannith*, Mh. Chem. **96**, 1690 (1965).

zeigte jedoch, daß AgOCN mit Li in THF in Gegenwart von Naphthalin glatt reagiert, sogar noch schneller als AgCN . Dieser schnelleren Umsetzung ist es offenbar zuzuschreiben, daß LiCN nur in Mengen von etwa 2% auftritt. Seine Entfernung erfolgt zudem automatisch, da sich Lithiumcyanat unter den Versuchsbedingungen als weitgehend unlöslich erwies, so daß nach Filtration ein Gemisch aus Silber und Lithiumcyanat erhalten wird. Durch längerdauernde Extraktion mit *Diglyme* (1,2-Dimethoxyäthan), THF und Aceton, in denen die Löslichkeit (in der genannten Reihenfolge) ansteigt, konnten zwar geringe Mengen an reinem Lithiumcyanat erhalten werden, das sich nach dem Trocknen an der Pumpe als solvatfrei erwies; für die Abtrennung in präparativem Maßstab war die Löslichkeit jedoch zu gering.

Es wurden daher Alkohole als Lösungsmittel versucht, obgleich hier mit Solvolyse und eventuell mit der Bildung fester Solvate zu rechnen war. Wasserfreies Methanol löste gut; aus der erhaltenen Lösung konnte zwar solvatfreies Lithiumcyanat erhalten werden, das aber noch etwa 15 Molprozent Lithiummethoxid enthielt. Herauslösen des Lithiumcyanats aus dem Gemisch mit Äthanol und Fällen mit Benzol ergab jedoch ein Produkt mit nur mehr höchstens 5 Molprozent Lithiumäthoxid. Der Unterschied im Alkoxidgehalt zeigt, daß dieser in der Hauptsache durch Alkolyse, die bei Äthanol wesentlich geringer ist, entstanden ist und nicht durch Auflösen von überschüssigem Lithiummetall. Durch Auflösen des rohen Produkts in Äthanol und erneutes Ausfällen konnte reines, farbloses Lithiumcyanat praktisch frei von Äthoxid erhalten werden.

Experimenteller Teil

Alle Operationen wurden unter Ausschluß der Außenluft unter getrocknetem, von O_2 -befreitem Ar bzw. N_2 in der früher beschriebenen Apparatur^{4, 5} ausgeführt.

AgOCN wurde durch doppelte Umsetzung aus KOCN und AgNO_3 in kalter wäbr., sehr schwach salpetersaurer Lösung hergestellt, abgesaugt, mit kaltem Wasser und Alkohol gewaschen und 15 Stdn. bei 110° getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden so weit wie möglich entwässert. Die Reinigung von THF , *Diglyme* und Methanol erfolgte wie üblich⁶. Äthanol wurde mit CaO unter Rückfluß gekocht und destilliert und dann mindestens 2mal mit Mg und J_2 unter Rückfluß gekocht und destilliert. Zum Gebrauch wurde, ebenso wie bei Methanol, von etwas Mg eindestilliert. Aceton wurde längere Zeit über K_2CO_3 stehengelassen, abgegossen und destilliert. Das über K_2CO_3 stehende Produkt wurde zum Gebrauch von etwas frischem K_2CO_3 vorsichtig eindestilliert.

⁴ K. Rossmannith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

⁵ K. Rossmannith, Mh. Chem. **97**, 1357 (1966).

⁶ K. Rossmannith, Mh. Chem. **97**, 1698 (1966).

Analyse: Anteile der Probe wurden im Schutzkasten in Wäggläser gefüllt. Li wurde durch Eindampfen zum Sulfat bestimmt, CNO durch Zersetzung mit verd. H_2SO_4 unter Erwärmen, Zugabe von NaOH und Destillation. Das NH_3 wurde in verd. HCl aufgefangen und der Überschuß mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ gegen Methylrot zurücktitriert.

Umsetzung von AgOCN und Li in THF/ C_{10}H_8

Unter Ar werden 10,6 g AgOCN = 70,7 mMol und 4 g C_{10}H_8 eingebracht und 80 ml THF von LiAlH_4 eindestilliert; 0,5 g Li werden im Schutzkasten fein geschnitten und abgewogen, mit Hilfe eines kleinen Schliffgefäßes im Ar-Schutz zugegeben und $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß gerührt. Hierbei löst sich das Li rasch auf. Nach Absitzen wird noch warm filtriert, das Frittenrohr abgenommen und das erhaltene schwarze, pulverige Gemisch aus Ag und LiOCN $\frac{3}{4}$ Stdn. an der Ölpumpe getrocknet. Im Filtrat sind nur Spuren von LiCN und $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ nachweisbar.

Versuche zur Extraktion von Ag/LiOCN-Gemischen

Anteile des Gemisches wurden unter N_2 mit Diglyme, THF und Aceton in der früher beschriebenen Weise⁵ extrahiert. Nach Beendigung des jeweiligen Versuchs wurde das im Kolben befindliche LiOCN abfiltriert, bei 0,05 mm getrocknet und analysiert. Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Ergebnisse:

Lösgerm.	Stdn.	Produkt (mg)	mg/Stdn.	Analyse
Diglyme	50	45	0,9	—
THF	88	465	5,3	gef. Li 13,07, CNO 77,7
Aceton	18	190	10,5	gef. Li 14,00, CNO 84,6

Gewinnung von LiOCN aus Methanol-Lösung

Zu dem Ag/LiOCN-Gemisch (etwa 2 g LiOCN) wurden 45 ml Methanol hinzudestilliert, $\frac{3}{4}$ Stdn. unter vorsichtigem Erwärmen gerührt, absitzen gelassen und filtriert. Zum Filtrat wurden 120 ml THF zugetropft; nach Abdestillieren auf etwa die Hälfte wurde filtriert und der Niederschlag $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 0,1 mm getrocknet: 0,66 g hellbraune Substanz. Durch Zugabe von 50 ml Benzol zum Filtrat, Ausrühren, Filtration und Trocknung wie oben wurden weitere 0,46 g Produkt gewonnen. Diese letztere Substanz war etwas reiner und ergab eine molare Zusammensetzung $\text{Li}_{1,00}(\text{CNO})_{0,83}(\text{OCH}_3)_{0,15}$, wobei OCH_3 aus der Gewichts-differenz berechnet wurde.

Herstellung von reinem LiOCN aus Äthanollösung

Zu dem wie oben hergestellten Ag/LiOCN-Gemisch (theor. 3,39 g LiOCN) werden 80 ml Äthanol von wenig Mg zudestilliert, etwas Kieselgur zugegeben, 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt, 1 Stde. absitzengelassen und filtriert. Das gelbe Filtrat wird mit 120 ml Benzol versetzt und vorsichtig auf die Hälfte eingengt; der bräunliche Niederschlag wird abfiltriert und $\frac{3}{4}$ Stdn. bei 0,1 mm getrocknet. Diese Präparate enthielten laut Analyse noch etwa 5 Molprozent Äthoxid.

Reinigung: Für je 1,5 g des rohen Präparats werden 50 ml Äthanol zum Lösen verwendet. Nach 1stdg. Rühren in der Kälte wird filtriert, zum Filtrat 150 ml Benzol zugetropft, gut ausgerührt und der abfiltrierte Niederschlag 1 Stde. bei 0,1 mm getrocknet. Ausb. etwa 1 g praktisch farblose Substanz. Erwärmung des Filtrats und gelindes Eindampfen erhöht die weitere Ausbeute.

LiOCN. Ber. Li 14,18, OCN 85,9. Gef. Li 13,87, OCN 84,3.

Das Verhältnis Li:CNO ist 1:1,00, obwohl offenbar etwas Äthanol zurückgeblieben ist.

Die *Löslichkeit* von LiOCN in Äthanol ergibt sich aus den verschiedenen Versuchen zu etwa 3,5 g/100 ml Lösung bei Raumtemp. Sie ist in der Hitze offenbar geringer.