

Neue Wege zur Herstellung von reinem Lithiumcyanid und Lithiumcyanoargentat

Von

K. Rossmannith

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Juli 1965)

Wasserfreies LiCN ist aus Li und HCN kaum wirklich rein zu erhalten; Lösen in Tetrahydrofuran und Wiederausfällen ergibt ein fast farbloses *THF*-Solvat, aus dem das Lösungsmittel leicht entfernt werden kann. Am vorteilhaftesten erhält man das Salz ohne Anwendung wasserfreier Blausäure durch Reaktion von Li mit AgCN in *THF* in Gegenwart von Naphthalin; das Produkt ist völlig farblos. Bei Anwendung der doppelten AgCN-Menge resultiert der Komplex $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ als *THF*-Solvat.

It is very difficult to obtain pure LiCN from Li and HCN; by dissolving in tetrahydrofurane and re-precipitating one gets a nearly colourless *THF*-solvate, from which the solvent may be easily removed. A far better method for preparation of the salt avoiding the use of anhydrous HCN is the reaction of Li with AgCN in *THF* in presence of naphthalene. The product is absolutely colourless. Using twice the amount of AgCN one gets the complex $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ in the form of the *THF*-Solvate.

I. Lithiumcyanid

Für Umsetzungen in nichtwäßrigem Lösungsmittel sollte wasserfr. Lithiumcyanid rein hergestellt werden. Hierfür wurde zuerst von Meyer¹ die Umsetzung von Lithium mit wasserfreier Blausäure in Benzol angegeben, dessen Vorschrift später von Perret und Perrot² verbessert wurde. Letztere Autoren bemerken bereits, daß hierbei aus der Cyanwasserstoffsäure in einer Zeitreaktion eine braune Verunreinigung entsteht, weshalb die Präparation sehr schnell durchgeführt werden muß. Schon bei mäßig großen Ansätzen ist dies jedoch schwierig, so daß sich das braune Produkt stets in be-

¹ J. Meyer, Z. anorg. allgem. Chemie **115**, 203 (1921).

² A. Perret und R. Perrot, Helv. Chim. Acta **15**, 1165 (1932).

trächtlicher Menge bildet; außerdem bleiben meist etwas nicht umgesetztes Li sowie alle Verunreinigungen im ausfallenden Salz.

Es wurde daher versucht, das so hergestellte, rohe Präparat durch Lösen in Tetrahydrofuran (*THF*) und Wiederausfällen zu reinigen. Die Löslichkeit von Lithiumcyanid in *THF* ergab sich zu rund 0,5 g je 100 ml Lösung bei Raumtemperatur, ausreichend für den vorliegenden Zweck. In der heiß gesättigten, filtrierten Lösung trat beim Abkühlen Kristallisation ein; ein mäßiger Ätherzusatz vervollständigte die Abscheidung.

Die Untersuchung des ausgefallenen Stoffes im Hochvakuum zeigte, daß es sich um ein *THF*-Solvat handelt, wobei der *THF*-Gehalt je nach den Bedingungen der Trocknung wechselte. Bei der Zusammensetzung $\text{LiCN} \cdot 0,75 \text{ THF}$ ergab sich eine Verbindung, deren Dampfdruck bei Raumtemperatur einige mm beträgt, so daß sich das restliche Lösungsmittel leicht entfernen läßt.

Durch dieses Verfahren kann die braune Verunreinigung zwar weitgehend entfernt werden, doch ist das so gereinigte Präparat noch nicht völlig farblos. Kürzlich gelang es *Johns* und *Di Pietro*³, durch Einwirkung von wasserfreier Blausäure auf Lithiumbutyl bei 5°C ein farbloses Präparat zu erhalten; es erschien jedoch wünschenswert, die Anwendung der wasserfr. Blausäure, der Ursache der Verunreinigung, überhaupt zu vermeiden. Dies gelang schließlich durch Reaktion von gut getrocknetem Silbercyanid mit metallischem Li in Gegenwart von Naphthalin; die Umsetzung mit Alkalimetallen und Naphthalin in Äthern ist in neuerer Zeit entdeckt und verschiedentlich zu besonders glatten Reduktionen empfohlen worden, z. B.⁴ Bei der Umsetzung mit Silbercyanid erhält man nach der Gleichung:



eine Lösung von Lithiumcyanid; aus dem Filtrat kristallisiert das Salz in Form des völlig farblosen *THF*-Solvats aus; bei Bedarf kann dieses, wie oben beschrieben, vom Solvat-*THF* befreit werden. Diese Darstellungsweise stellt eine sehr vorteilhafte Methode dar, um zu reinem Lithiumcyanid zu gelangen.

II. Lithiumcyanoargentat

Nach *Meyer*¹ lieferte das aus Cyanwasserstoffsäure und Li hergestellte Lithiumcyanid mit Silbercyanid in wäßriger Lösung Lithiumcyanoargentat $\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$, das durch Eindunsten der Lösung über Schwefelsäure wasserfrei kristallisieren soll. Es erschien wünschenswert, das Salz in einem nichtwäßrigen Lösungsmittel von vornherein wasserfrei zu gewinnen, wobei

³ I. B. *Johns* und H. R. *Di Pietro*, J. Org. Chem. **29**, 1970 (1964).

⁴ L. *Homer*, P. *Beck* und H. *Hofmann*, Chem. Ber. **92**, 2088 (1959).

es nahe lag, das wie oben gebildete Lithiumcyanid zu verwenden. Die Reaktion gelang in einer Stufe und lieferte nach der Gleichung:



das in *THF* sehr gut lösliche Salz, das durch Füllen mit Äther als farbloses *THF*-Solvat erhalten werden kann. Dieses löst sich sehr gut in Wasser, wird aber im Gegensatz zu den Angaben von Meyer¹ durch Säuren unter Ausscheidung von Silbercyanid zersetzt.

Experimenteller Teil

Apparatur und Herstellung der wasserfreien Blausäure

Hiezu diente eine unter Verwendung von Literaturangaben⁵ erweiterte Schliffapparatur, welche hernach die Einwirkung auf das Li unter weitestgehendem Wasserausschluß erlaubte. Da sich diese Anordnung auch bei der Reaktion anderer wasserempfindlicher Stoffe mit der frisch hergestellten HCN bewährt hat, sei sie kurz beschrieben.

Ein 500 ml-Dreihalskolben trug einen Tropftrichter, einen Hahnschliff zur Gaseinleitung und im mittleren Hals ein 35 cm langes, von einem Wassermantel umgebenes Rückflußrohr. Dieses war oben abwärts gekrümmt und führte über eine Waschflasche mit 30proz. H₂SO₄ und zwei kleine Trockentürme (CaCl₂) zu einem 42 cm langen Kühler, der durch Einbuchtung seiner 8 Kugeln sehr wirksam gestaltet war (die Waschflasche und die beiden Trockentürme waren so angeordnet, daß sie alle in einem Becherglas mit Wasser untergebracht werden konnten). Als Vorlage diente ein Zweihalskolben, in dessen anderem Hals ein Hahnstöpsel mit Schlauch über ein CaCl₂-Rohr zum Abzug führte. Ein Hahnsystem gestattete, die Apparatur in beiden Richtungen mit trockenem, O₂-freiem N₂ zu spülen.

Zur Herstellung der Blausäure wurden 80 g NaCN in 120 ml H₂O in den Tropftrichter gebracht, im Dreihalskolben wurden 44 ml konz. H₂SO₄, 32 ml H₂O und 1,6 g FeSO₄ vorgelegt. Nach gründlichem Spülen der ganzen Apparatur mit N₂ wird die Vorlage auf etwa — 30° gekühlt, Rückflußrohr, Waschflasche und Trockentürme mit warmem Wasser auf 30–40° gebracht und das Schutzgas abgestellt. Nun läßt man die NaCN-Lösung so zutropfen, daß ein mäßiger Gasstrom die Waschflasche passiert (Gesamtdauer 1–2 Stdn). Die ziemlich heiß gewordene Mischung wird auf dem siedenden Wasserbad weiter erhitzt, bis keine Blasen mehr durch die Waschflasche entweichen, sodann spült man mit N₂ 10 min. durch, stellt das Wasserbad ab und bläst weitere 15 Min. N₂ durch. Ausb. etwa 40 ml HCN.

Herstellung von rohem LiCN aus HCN und Li

40 ml wasserfreies Benzol wurden in den Vorlagekolben gebracht und nach obiger Vorschrift etwa 40 ml HCN aufdestilliert. 1,2 g grob abgewogenes Li-metall, nach² unter Benzol fein verteilt, wurden unter N₂-Gegenspülung in das Vorlagegefäß gebracht und dessen Hahn geschlossen, so daß der entwickelte H₂ durch die Waschflasche entweichen konnte; lebhaft magnetische Rührung

⁵ G. Brauer, Handb. präp. anorg. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 584. (Stuttgart 1960).

war notwendig. Nach 20 bis 30 min. wurde das gebildete LiCN so schnell wie möglich unter möglichstem Luftabschluß mit N₂-Druck durch ein Frittenrohr filtriert, das dann abgenommen und bei 1 mm 2 Std. getrocknet wurde (die vorgelegte Falle war mit festem NaOH beschickt und auf — 78° gekühlt). Das Präparat zeigte stets eine hellbraune Farbe, die beim Aufbewahren intensiver wurde.

Da wasserfreies LiCN sehr hygroskopisch ist, wurden die weiteren Reaktionen in einer Apparatur durchgeführt⁶, in welcher mit Hilfe von trockenem, O₂-freiem N₂ die feuchte Außenluft weitestgehend ausgeschlossen war. Für Umsetzungen mit aktivem Li diente ebenso gereinigtes Argon als Schutzgas.

Löslichkeit von LiCN in THF

0,6 g LiCN wurden mit 60 ml THF übergossen, längere Zeit bei Raumtemp. gerührt und filtriert; zweimal je 25 ml des Filtrats wurden eingedampft und das Li als Sulfat bestimmt. Es ergab sich ein Gehalt von etwa 0,5 g LiCN in 100 ml THF-Lösung, LiCN ist also in THF bei Raumtemp. nur etwa 1/10 so löslich wie LiCl.

Herstellung des LiCN-Solvats

1 g rohes LiCN wurde in 50 ml THF unter Rückfluß gelöst, weitere 15 Min. gekocht und heiß vom braunen Rückstand filtriert. Aus dem Filtrat begannen sich beim Erkalten farblose Kristalle des Solvats auszuschcheiden; die Fällung wurde durch Zusatz von 10 ml Äther vervollständigt, eine Stde. ausgerührt und abfiltriert. Nach etwa halbstündigem Trocknen bei 1 mm ergaben sich 30—40% d. Th. an Solvat, das durch Mutterlaugenreste noch leicht bräunlich gefärbt war. Die Ausb. ließ sich durch stärkeren Ätherzusatz nur mehr auf Kosten der Reinheit steigern, da ein Überschuß auf die braune Verunreinigung fäallend wirkt. Zur Analyse wurde Li als Sulfat bestimmt und CN nach *Liebig—Denigès* titriert. Die Zusammensetzung der erhaltenen Solvate hängt vom Trocknungsgrad ab; es wurden Werte zwischen 1,45 und 0,74 THF erhalten.

Beispiel einer Analyse:

LiCN · 0,74 THF: Ber. Li 8,04, CN 30,15. Gef. Li 8,22, CN 30,30.

Abbau von LiCN-Solvaten

Es wurde die schon früher⁷ benutzte Hochvakuumapparatur verwendet; das eingesetzte Präparat (2,73 mMol) war nicht stark getrocknet worden und hatte laut Analyse die Zusammensetzung LiCN · 1,45 THF. Der Dampfdruck bei Raumtemp. war bedeutend; nach 10 min. stellten sich etwa 50 mm ein. Das abgegebene Lösungsmittel wurde in einem verschließbaren Gefäß gesammelt. Insgesamt wurden bei Raumtemp. 2,00 mMol Dampf abgegeben, entsprechend einer Restverbindung von LiCN · 0,74 THF. Hiernach sank der Druck ab; das zurückbleibende Produkt wurde nun zwischen 50 und 60° gehalten und gab dann in je 10 min. rund 10 mm Dampf ab, insgesamt nochmals 2,00 mMol. Die abgepumpte Flüssigkeit war THF (167 mm bei 27,5°). Die zurückbleibende, offenbar unzersetzte Substanz ergab 20,4% Li, was dem berechneten Wert für LiCN · 0,01 THF entspricht; das Solvat-THF war also praktisch vollständig abgegeben worden. Der gasanalytisch bestimmte THF-

⁶ K. Rossmanith, Österr. Chemiker-Ztg. **63**, 378 (1962).

⁷ K. Rossmanith, Mh. Chem. **92**, 768 (1961).

Gehalt der Ausgangssubstanz betrug demnach 1,47 Mol *THF* je Mol LiCN in Übereinstimmung mit dem analytisch gefundenen Wert.

Ein anderer Versuch bestätigte dieses Ergebnis, indem ein Präparat der Zusammensetzung $\text{LiCN} \cdot 0,75 \text{ THF}$ keine nennenswerte Änderung der *THF*-Abgabegeschwindigkeit zeigte. Der Dampfdruck der hierdurch angezeigten Verbindung $\text{LiCN} \cdot 0,75 \text{ THF}$ muß bereits bei Raumtemp. einige mm betragen, da sich in kurzer Zeit ein Großteil des *THF* durch Ausfrieren bei -78° entfernen läßt. Der Abbau des gesamten *THF* durch Abpumpen im Hochvak., eventuell unter mäßiger Erwärmung, kann also leicht vorgenommen werden.

Herstellung von reinem LiCN aus AgCN und Li

In der Umsetzungsapparatur wurden unter reinem, O_2 -freiem Argon zu 3,5 g AgCN (26,1 mMol), das 8 Stdn. bei 130° getrocknet worden war, und 2 g Naphthalin (15,6 mMol) 100 ml *THF* direkt von LiAlH_4 eindestilliert, hierauf 0,2 g (28,8 mMol) fein geschnittenes Li zugesetzt und 6 Stdn. bei gleichzeitigem Rühren unter Rückfluß gekocht. Dann wurde, noch heiß, filtriert; beim Erkalten schieden sich aus dem Filtrat reichlich Kristalle aus. Die Fällung wurde durch 20 ml Äther vervollständigt, abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und 1 Stde. bei 0,5 mm getrocknet. 2,9 g farblose Nadeln, Ausb., ber. auf AgCN , 79,6%.

$\text{LiCN} \cdot 1,30 \text{ THF}$. Ber. Li 5,48, CN 20,52. Gef. Li 5,54, CN 20,38.

Bemerkung: gelegentlich gelangt durch unvollständige Reaktion des Li etwas AgCN ins Filtrat. Wenn dessen Menge etwa 10% des eingesetzten übersteigt, kristallisiert das LiCN nicht aus. Zusatz von Li und Abfiltrieren des wie oben ausgeschiedenen Silbers beseitigt die Störung; ein Überschuß Li ist jedoch zu vermeiden.

Herstellung von Li [Ag(CN)₂] aus 2 AgCN und Li

Zu 3,5 g AgCN und 1,5 g Naphthalin wurden wie oben 75 ml *THF* von LiAlH_4 eindestilliert, sodann 0,1 g Li in feinen Stücken zugesetzt. Nach 5stdg. Rückflußkochen unter gleichzeitigem Rühren wurde filtriert, das Filtrat auf die Hälfte eingedampft und das gleiche Volumen Äther zugesetzt, wobei eine Fällung auftrat, die ausgerührt, abfiltriert und bei 0,5 mm getrocknet wurde. 3,04 g farblores Kristallpulver, Ausb. 80%.

$\text{Li}[\text{Ag}(\text{CN})_2] \cdot 1,70 \text{ THF}$. Ber. Ag 37,60, CN 17,98. Gef. Ag 38,30, CN 17,54