3) Das Kohlenoxybromid ist rein und in verhältnissmässig günstiger Ausbeute darstellbar aus Tetrabromkohlenstoff durch Verseifung mit hochprocentiger Schwefelsäure.

4) Das Kohlenoxybromid COBr_2 bildet eine farblose Flüssigkeit vom spec. Gew. 2,45 bei 15° , welche sich im Lichte und beim Erhitzen leicht unter Abspaltung freien Broms rothgelb färbt. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich, gegen Wasser dagegen beständiger als das Phosgen. Kohlenoxybromid siedet unter beginnender Zersetzung bei $64,5^\circ$.

Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle a. S.

Ueber die Synthese des Cyans und Cyanwasserstoffs aus den Elementen; von Theodor Wallis.

In den meisten Lehr- und Handbüchern¹⁾ findet sich die Angabe, dass Morren²⁾ Cyangas erhalten habe, als er Inductionsfunken zwischen Kohlenspitzen in einer Stickstoffatmosphäre überspringen liess.

Diese Angabe ist insofern ungenau, als Morren selbst nicht von Inductionsfunken spricht, sondern nur angiebt, dass die Bildung des Cyans aus den Elementen unter der blossen Einwirkung des elektrischen Stromes³⁾ erfolge; ausserdem hat

¹⁾ Richter u. Anschütz, IX. Aufl. I, 485; Beilstein, III. Aufl. I, 1477 u. a.

²⁾ Compt. rend. **48**, 342; Jahresb. 1859, 34.

³⁾ „Je m'occupe en ce moment du cyanogène, dont j'ai déjà reconnu la formation de toutes pièces sous la seule influence du courant électrique.“

Berthelot⁴⁾ nachgewiesen, dass der von Morren zur Acetylensynthese construirte Apparat⁵⁾, der wahrscheinlich auch zu dem angegebenen Versuche diene, keine Inductionsfunken, sondern einen Flammenbogen liefert.

Doch auch in dieser Beschränkung bedarf die Behauptung, dass sich Cyan aus Kohlenstoff und Stickstoff im Flammenbogen bilde, der Berichtigung.

Gegen die Möglichkeit einer solchen Synthese spricht der mehrfach beobachtete Zerfall des Cyans im Flammenbogen in Kohle und Stickgas⁶⁾, der in der endothermischen Natur des Cyans⁷⁾ seine Erklärung findet.

Ausgehend von der Beobachtung, dass sich bei der Berthelot'schen Acetylensynthese⁸⁾ bei Gegenwart von Luft oder Stickstoff stets Cyanwasserstoff bildet⁹⁾, prüfte ich die Einwirkung des Flammenbogens auf ganz reinen Stickstoff. Dieser wurde aus einer Lösung von Nitrit und Salmiak dargestellt, im Gasometer über feuchtem Ferrooxydhydrat (zur Entfernung des Luftsaauerstoffes aus dem Druckwasser) aufbewahrt und durch Schwefelsäure, Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Als Bogenlichtelektroden dienten „Homogene Kohlen, Gebr. Siemens u. Co.“, deren Analyse folgende Durchschnittswerthe ergab:

Feuchtigkeit	0,1 pC.	C	99,3 pC.
Asche	0,3 pC.	H	0,2 pC.

Der benutzte Apparat war ähnlich dem von Berthelot für die Acetylensynthese angewendeten. Während der Stickstoff in langsamem Strome über die Elektroden geleitet wurde, vari-

⁴⁾ Compt. rend. **55**, 136; Jahresb. 1862, 439.

⁵⁾ Compt. rend. **55**, 51 (1862).

⁶⁾ Hofmann u. Buff, diese Annalen **113**, 135; Andrews u. Tait, Lond. Proc. **10**, 427; Jahresb. 1860, 31.

⁷⁾ Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **23**, 185.

⁸⁾ Ann. chim. phys. [3] **67**, 52; [4] **13**, 143.

⁹⁾ Vergl. J. Dewar, Chem. News **39**, 282; Chem. Centralbl. 1879, 577; Berthelot, Ann. chim. phys. [4] **18**, 162; diese Annalen **150**, 60.

irte ich die Stromstärke in circa zehn Versuchen von je ein bis drei Stunden Dauer zwischen 6 und 25 Ampère. Ein Kugelrohr mit Silberlösung (2 g AgNO_3 , 5 g HNO_3 , spec. Gew. 1,2) hielt den Cyanwasserstoff zurück, ein solches mit 20 procentiger Natronlauge diente zur Aufnahme des etwa gebildeten Cyans.

Am Schlusse eines jeden Versuches wurden die Gase durch Stickstoff in die Absorptionsgefässe übergetrieben, in der Silberlösung zeigte sich eine äusserst schwache weisse Trübung, in der Natronlauge war dagegen kein Cyan nachweisbar¹⁰⁾.

Das gleiche Resultat ergab sich, als gereinigte und im Chlorstrome ausgeglühte Thierkohle in einer Stickstoffatmosphäre dem Flammenbogen zwischen Platinspitzen ausgesetzt wurde.

Um den bei Anwendung von amorpher Kohle nie völlig zu entfernenden Wasserstoff auszuschliessen, liess ich in gleicher Weise den Flammenbogen auf Diamantpulver einwirken; der Diamant verwandelte sich oberflächlich in Graphit, aber Cyanverbindungen entstanden dabei nicht.

Da nach Hofmann und Buff Cyan durch Funken eines Rhunkorff'schen Inductors nicht zersetzt wird, so versuchte ich noch auf diesem Wege Cyan zu erhalten:

Die Funken eines mit 10—12 Volt betriebenen Inductors, verstärkt durch zwei parallel geschaltete Leydener Flaschen, lieferten jedoch bei Versuchen von über 12 stündiger Dauer, bei denen Funken von 1—40 mm Länge angewendet wurden, keine Spur von Cyan.

Die Gegenwart geringer Mengen von Wasserstoff oder Feuchtigkeit bewirkt dagegen unter allen Umständen Bildung von *Cyanwasserstoff*.

In Stickgas, welches durch Wasser von verschiedener Temperatur geleitet war, erzeugte der Flammenbogen zwischen Kohlenspitzen in je 15 Minuten bei 25 Volt. 15 Amp.:

¹⁰⁾ Ueber den Nachweis in der Silberlösung etwa gelösten Cyans siehe weiter unten.

Temperatur des Wassers 0°	Cyanwasserstoff ¹¹⁾	0,028 g
„ „ „ 25°	„	0,052 g
„ „ „ 50°	„	0,052 g
„ „ „ 75°	„	0,060 g
„ „ „ 99°	„	0,077 g

Durch gleichzeitiges Einleiten von Wasserdampf und Stickstoff konnten bessere Ausbeuten nicht erzielt werden.

Dagegen lieferten Gemische von Stickstoff und Wasserstoff im Flammenbogen die folgenden bedeutend höheren Zahlen, in denen die Procentangaben sich auf die über das Bogenlicht geführte Menge Wasserstoff beziehen.

I. Gasmisch: 1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff.

Lichtbogeneffect: 25 Volt. 15 Amp.

Ein Liter Gasmisch in einer Stunde übergeleitet:

0,988 g Silber entsprechen 20,3 pC. HCN.

1,006 g Silber „ 20,7 pC. HCN.

In 1½ Stunde:

1,334 g Silber entsprechen 27,4 pC. HCN.

1,362 g Silber „ 28,0 pC. HCN.

In zwei Stunden:

1,623 g Silber entsprechen 33,4 pC. HCN.

Noch langsames Ueberleiten desselben Gasvolumens vergrößert die Ausbeute nicht mehr.

Erhöhung der Stromstärke bewirkt raschere Bildung des Cyanwasserstoffes, ohne den Gleichgewichtszustand zu ändern.

Lichtbogeneffect: 30 Volt. 21 Amp.

Ein Liter desselben Gasmisches in einer Stunde:

1,598 g Silber entsprechen 32,8 pC. HCN.

In zwei Stunden:

1,630 g Silber entsprechen 33,6 pC. HCN.

¹¹⁾ Die Bestimmung geschah durch Titration nach Liebig in vorgelegter Natronlauge bezw. durch Wägung des Silbers aus gefälltem Cyansilber.

II. Gasgemisch: 1 Vol. Wasserstoff + 2 Vol. Stickstoff.*Lichtbogeneffect: 25 Volt. 15 Amp.* $1\frac{1}{2}$ Liter Gasgemisch in einer Stunde:

1,045 g Silber entsprechen 21,5 pC. HCN.

In zwei Stunden:

1,608 g Silber entspr. 33,2 pC. HCN.

Der bei Gasgemisch II. angewendete Ueberschuss von Stickstoff hatte zur Folge, dass die Acetylenmenge, die bei I. beträchtlich war, sich bedeutend verringerte.

Die angebliche Synthese des Cyans aus Kohlenstoff und Stickstoff durch den Inductionsfunken oder im Flammenbogen nach Morren beruht somit auf einer Verwechselung des Cyans mit Cyanwasserstoff.

Freies Cyan, wie es z. B. im Hochofen und in den Flammen brennbarer Gase gefunden wurde¹²⁾, bildet sich nicht als primäres Product aus den Elementen, sondern ist in den erwähnten Fällen ein secundäres Zersetzungsproduct von Cyanwasserstoff¹³⁾ oder Cyaniden, bei deren Entstehung wahrscheinlich das Acetylen und Carbide eine wichtige Rolle spielen¹⁴⁾.

Nachweis und Bestimmung von Cyan neben Cyanwasserstoff.

Bei fast allen in der Literatur besprochenen Cyanreactionen vermisst man die Angabe, ob die Reaction zur Erkennung von

¹²⁾ Im Hochofen: Bunsen u. Playfair, Journ. f. pract. Chem. **42**, 264 u. a.; H. v. Jüptner, Chem.-Ztg. 1885, Seite 449 u. 889. In der Leuchtgasflamme: Le Voir, Journ. f. pract. Chem. **76**, 445; Romilly, Compt. rend. **65**, 865. In der Methanflamme: Lüdeking, diese Annalen **247**, 122.

¹³⁾ Deville u. Troost, Zersetzung von HCN in Cyan u. Wasserstoff, Compt. rend. **56**, 195; Jahresb. 1863, 307.

¹⁴⁾ Berthelot, $C_2H_2 + N_2 = 2HCN$, Ann. chim. phys. [4] **18**, 162; diese Annalen **150**, 60. Andere Elektrosynthesen der Blausäure: J. Dewar, Chem. News **39**, 282; Boillot, Compt. rend. **76**, 1132; Figuier, Bull. soc. chim. **46**, 61; Gruszkiewicz, Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, 83; Hoyer mann, Chem.-Ztg. 1902, 70; Huntington, D. R. P. 93852; Mehner, D. R. P. 91814; Mixer, Americ. chem. Journ. [4] **10**, 299; Neill, Zeitschr. f. Elektrochem. 1903, 869.

freiem Dicyan anwendbar ist¹⁵⁾. Da ich für die vorstehend mitgetheilten Versuche einer absolut sicheren Methode zur Unterscheidung beider Gase neben einander bedurfte, so habe ich die Mehrzahl dieser Reactionen einer Nachprüfung unterzogen.

I. *Dem Cyan und Cyanwasserstoff gemeinsam* sind

alle auf der Absorption der Gase in Alkali beruhenden Reactionen (Berlinerblau-, Schwefelammonium-, Kobalt- und Pikrinsäurereaction)¹⁶⁾,

Blaufärbung einer Guajakharz - Kupfersulfatlösung und eines mit verdünnter Kupfersulfatlösung befeuchteten Jodkaliumstärkepapiers,

Absorption durch Eisessig¹⁷⁾, durch Anilin¹⁸⁾, durch Quecksilberoxyd oder andere Oxyde + Wasser¹⁹⁾, Blutspectrum²¹⁾.

II. *Reactionen auf Cyanwasserstoff*, die von Cyangas nicht hervorgerufen werden:

Fällung einer neutralen oder sauren Silberlösung, Rothfärbung einer Guajacol - Kupfersulfatlösung und

Blaufärbung (violett) einer α -Naphtol-Kupfersulfatlösung²²⁾,

Blaufärbung einer Kupfersulfatlösung, die mit

¹⁵⁾ Vergl. Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmeth. II, 628.

¹⁶⁾ Braun, Zeitschr. f. anal. Chem. **3**, 464. Vergl. hierzu Vogel, ebenda **5**, 212. (Isopurpursäurereaction: Kunz-Krause, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, 652, ist keine Reaction auf freies Cyangas, da in alkalischer Lösung).

¹⁷⁾ Schönbein, Zeitschr. f. anal. Chem. **8**, 68. Vergl. Rennard, ebenda, **13**, 110 u. Schaer, **9**, 430 u. **13**, 7.

¹⁸⁾ Beketoff, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **3**, 872 (1870).

¹⁹⁾ Jacquemin, Compt. rend. **100**, 1006.

²⁰⁾ Gay-Lussac, Fehling Handwörterb. 1875.

²¹⁾ Bider, Arch. f. Pharm. **239**, 600.

²²⁾ Bourquelot u. Bougault, Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 489.

wenig Benzidin- oder Tetramethyldiamidodiphenylmethan versetzt ist ²³⁾,

Nitroprussidreaction nach dem Kochen mit Nitrit, Eisenchlorid und Schwefelsäure ²⁴⁾,

Purpurfärbung einer Urannitrat-Ferroammoniumsulfatlösung ²⁵⁾,

momentane Entfärbung einer blauen Jodstärkelösung ²⁶⁾.

Zur Erkennung von Cyan und Cyanwasserstoff neben einander dürfte jedoch von den besprochenen Reactionen nur die Verschiedenheit im Verhalten gegen Silberlösung brauchbar sein; das Cyangas passirt eine angesäuerte Silberlösung unverändert, wird auch von derselben, wenn sie genügend concentrirt ist, nur sehr wenig gelöst; um auch diese Spuren zu erkennen, saugt man entweder durch die Lösung einen raschen Luftstrom, der hiernach ein Kugelrohr mit Alkalilauge passirt, oder man filtrirt von etwa vorhandenem Cyansilber ab, fällt die Silberlösung mit gelbem Schwefelammonium und prüft nach dem Abdampfen mit einem Tropfen Natronlauge ²⁷⁾ auf Rhodan ²⁸⁾. In beiden Fällen liess sich das Cyan noch deutlich nachweisen, wenn der Silberlösung 0,01 g des Gases zugesetzt wurde, so dass die Methode für den qualitativen Nachweis hinreichend genau ist.

Ein Verfahren, um Cyan neben Cyanwasserstoff *quantitativ*

²³⁾ Arnold und Mentzel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **35** (2), 1328 ff.

²⁴⁾ Vortmann, Zeitschr. f. anal. Chem., **26**, 642.

²⁵⁾ Lea, Zeitschr. f. anal. Chem. **14**, 370.

²⁶⁾ Schönbein, loc. cit.

²⁷⁾ Nach Almén, Zeitschr. f. anal. Chem. **11**, 360, da Rhodanammium bei 100° schon erheblich flüchtig ist.

²⁸⁾ Das Verfahren kann auch zur Erkennung von Cyanwasserstoff neben Halogenwasserstoff und Acetylen dienen: die Silbersalze werden mit NH₃ übergossen, event. filtrirt und die Lösung mit gelbem Schwefelammonium gefällt u. s. w.

zu bestimmen, lässt sich auf die Zerlegung von Cyangas durch Alkali gründen:

Leitet man ein Gasgemenge von Cyan und Cyanwasserstoff durch Kalilauge, so wird das Cyan nach der Gleichung

zerlegt.

Ein aliquoter Theil der auf bestimmtes Volum gebrachten Lösung wird nach Liebig mit Silberlösung titirt. Diese Titration ergibt die Gesamtmenge des absorbirten Cyanwasserstoffs und die Hälfte des absorbirten Cyangases. Um die andere, in Cyanat übergeführte Hälfte zu bestimmen, führt man die Cyansäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ammoniak über, welches durch Alkali in Freiheit gesetzt und in titrirte Säure übergetrieben wird²⁹⁾.

1 ccm n-H₂SO₄ entspricht 0,026 g Cyangas, welches in Cyanat übergeführt war, dafür sind von dem titrirten Cyanwasserstoff 0,027 g in Abzug zu bringen.

Das Verfahren habe ich mehrfach erprobt und dabei Resultate erhalten, die mit den vor der Vermischung bestimmten Einzelmengen auf das Genaueste übereinstimmen.

100 ccm Cyanwasser $\longrightarrow$ 40,8 ccm $\frac{1}{20}$ n-AgNO₃ entspr. 0,1061 g Cyan.

10 „ Blausäure $\longrightarrow$ 36,0 „ $\frac{1}{20}$ n-AgNO₃ entspr. 0,0972 g HCN.

Ein Gemisch der gleichen Lösungen, 100 ccm Cyanwasser und 10 ccm Blausäure, wurde titirt.

76,8 ccm $\frac{1}{20}$ n-AgNO₃ entsprechen 0,2074 g HCN.

Ammoniakdestillation in 50 ccm vorgelegter $\frac{1}{10}$ n-HCl.

Rücktitration mit Alkali: 9,35 ccm $\frac{1}{10}$ n-KOH (Indicator Rosolsäure), Ammoniak: 40,65 ccm $\frac{1}{10}$ n entspr. 0,1057 g Cyan, bzw. 0,1098 g HCN. Von der Gesamt-HCN sind abzuziehen 0,1098 g, bleiben 0,0976 g HCN.

Durch Einzeltitration gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} 0,1061 \text{ g Cyan,} \\ 0,0972 \text{ g HCN.} \end{array} \right.$

²⁹⁾ Ueber Trennung von Cyankalium von Kaliumcyanat: E. Victor, Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 462; Feldmann u. Bettel, ebenda, cit.; Mellor, ebenda, **40**, 17; O. Herting, ebenda, **44**, 224; J. Milbauer, ebenda **42**, 77.

Durch Ammoniakbestimmung gefunden: $\left\{ \begin{array}{l} 0,1057 \text{ g Cyan,} \\ 0,0976 \text{ g Cyan.} \end{array} \right.$

Noch einfacher gestaltet sich bei gleicher Genauigkeit die Bestimmung, wenn man die Gase in Ammoniak oder Ammoniumcarbonatlösung anstatt in Alkalilauge aufnimmt. Während die Titration mit Silberlösung unter Zusatz von Jodkalium³⁰⁾ wieder die Gesamtblausäure und die Hälfte des Cyans anzeigt, ist die andere Hälfte des Cyans in cyansaures Ammoniak verwandelt, welches sich durch Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade in Harnstoff umlagert, der nach dem Trocknen bei 100° direct gewogen werden kann.

0,06 g Harnstoff entsprechen 0,026 g Cyan (als Cyanat).

Titration von Cyanwasser in Alkali:

- I. 100 ccm Cyanwasser $\longrightarrow$ 34,8 ccm $\frac{1}{20}$ n-AgNO₃ entspr. 0,0905 g CN.
 II. 100 ccm Cyanwasser $\longrightarrow$ 27,5 ccm $\frac{1}{20}$ n-AgNO₃ entspr. 0,0715 g CN.

Wägung des Harnstoffes aus 100 ccm Cyanwasser:

- I. 0,2081 g Harnstoff entsprechen 0,0902 CN.
 II. 0,1654 g Harnstoff „ 0,0717 CN.

Wenn es sich darum handelt, Cyan und Cyanwasserstoff in Gasgemischen zu bestimmen, welche andere Silberlösung fällende (HCl, C₂H₂) oder reducirende Bestandtheile enthalten, so wird man an Stelle des Liebig'schen Titrationsverfahrens zweckmässig eines der in der Technik gebräuchlichen Cyanbestimmungsverfahren³¹⁾ anwenden, von denen besonders das von Nauss³²⁾ angegebene Titrationsverfahren des Berlinerblaus leicht und schnell auszuführen ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man nach den gebräuchlichen Darstellungsmethoden nicht ohne Weiteres reines Cyangas erhält; selbst bei sorgfältiger Trocknung der Ausgangsmaterialien ist es fast nie frei von Blausäure; es zeigt also die dem Cyanwasserstoff eigenthümlichen Reactionen. Reich

³⁰⁾ Déniges, Ann. chim. phys. **6**, 381 (1895).

³¹⁾ Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden.

³²⁾ Nauss, Chem. Centralbl. 1900, II, 786.

an Cyanwasserstoff ist das aus Kupfersulfat- und Cyankaliumlösung³³⁾ erhaltene Cyangas, etwas weniger das aus Cyankalium³⁴⁾ oder Ferrocyankalium³⁵⁾ und Quecksilberchlorid, ausserdem reich an Ammoniak das aus oxalsaurem Ammoniak³⁶⁾ erhaltene Cyangas.

Ganz reines Cyan wurde aus Cyanquecksilber³⁷⁾, Cyansilber³⁸⁾ und Oxamid (mit P_2O_5) erhalten, wenn man das Gas über einen mit Silberlösung befeuchteten Baumwollbansch streichen liess.

³³⁾ Jacquemin, loc. cit.

³⁴⁾ Berzelius Jahresber. **21**, 84.

³⁵⁾ Kemp, Phil. Mag. **23**, 179.

³⁶⁾ Dammer, Handb. f. anorg. Chem. II, 1, Seite 415.

³⁷⁾ Guy-Lussac, loc. cit.

³⁸⁾ Delbrück, Journ. f. pract. Chem. **41**, 166.