

Die Entstehung des Körpers ist übrigens ganz entsprechend den Erfahrungen, die Herr Prof. Carius bei Einwirkung des Chlorschwefels auf Aethylalkohol machte; auch dort trat neben schwefligsaurem Aethyl noch Aethylmercaptan auf, wie sich in der Einwirkung des Chlorschwefels auf Glycerin intermediäre Producte bilden *mussten*.

Ich ergreife die Gelegenheit, welche sich mir an dieser Stelle bietet, dem Herrn Prof. Carius, welcher mich veranlafte, vorstehende Untersuchung auszuführen, öffentlich meinen besten Dank abzustatten für die Freundlichkeit, mit welcher er meine Arbeit unterstützte.

Marburg, im November 1868.

Ueber die Vereinigung des Stickstoffs im
freien Zustande mit Acetylen und die directe
Synthese der Cyanwasserstoffsäure;
von *M. Berthelot**).

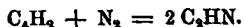
Der freie Stickstoff zeichnet sich bekanntlich durch sein indifferentes Verhalten gegenüber der Mehrzahl der anderen Körper aus; nur unter dem Einflusse des electrischen Funkens gelingt es, diese Indifferenz aufhören zu lassen, sei es gegenüber dem Sauerstoff, wie in Cavendish's berühmtem Versuche, sei es gegenüber dem Wasserstoff, wo sich Spuren von Ammoniak bilden. Ich habe eine neue Reaction der-

*) Compt. rend. LXVII, 1141.

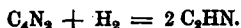
selben Ordnung beobachtet : nämlich die directe Vereinigung des freien Stickstoffs mit dem Acetylen, wobei Cyanwasserstoffsäure entsteht.

Das Acetylen ist ein mit einer bemerkenswerthen chemischen Activität ausgestatteter Kohlenwasserstoff. Aus den in ihm enthaltenen Elementen direct durch Synthese derselben gebildet, kann es dann mit Wasserstoff im Entstehungszustand und selbst im freien Zustand zu ölbildendem Gas oder Aethylen, dann zu Aethylenwasserstoff vereinigt werden; das freie Acetylen kann direct mit Sauerstoff im Entstehungszustand zur Bildung von Oxalsäure vereinigt werden; die Alkalimetalle wirken leicht auf das Acetylen ein, unter Bildung von Verbindungen wie C_2H_2K , $C_2H_2K_2$ u. s. w. Dieselbe chemische Activität zeigt sich für das Acetylen und den Stickstoff im freien Zustand. Wenn man nämlich durch ein Gemische dieser beiden Gase mittelst eines Ruhmkorff'schen Apparates eine Reihe electricischer Funken hindurchschlagen läßt, so nehmen die Gase alsbald den charakteristischen Geruch der Cyanwasserstoffsäure an; man braucht sie dann nur mit Kali zu schütteln, um die neu entstandene Verbindung zu Cyankalium umzuwandeln und die Reactionen einer Cyanverbindung sich zeigen zu lassen. Man kann sie auch mit den bekannten Mitteln quantitativ bestimmen.

Unter den eben beschriebenen Umständen ist das Auftreten der Cyanwasserstoffsäure begleitet von dem von Kohle und von Wasserstoff, welche durch eine für sich vor sich gehende, aber gleichzeitig stattfindende Zersetzung des Acetylens zum Vorschein gebracht werden. Diese Complication kann in der Art vermieden werden, dafs man dem Gemische von vornherein ein angemessenes Volum Wasserstoff, z. B. das zehnfache von dem des Acetylens, zusetzt. Man beobachtet alsdann keine Ausscheidung von Kohle und die Reaction entspricht der folgenden Gleichung :



Mit anderen Worten : das Acetylen und der Stickstoff verbinden sich nach gleichen Volumen und ohne Condensation : das sind dieselben Verhältnisse, welche sich bei der Verbindung des Cyans mit dem Wasserstoff zeigen :



Die Bildung der Cyanwasserstoffsäure bei der Einwirkung des Stickstoffs auf das Acetylen geht Anfangs ziemlich rasch vor sich, aber sie verlangsamt sich sehr bald. Bei einem mit 160 CC. eines Gasgemisches, das aus 10 Vol. Acetylen, 14,5 Stickstoff und 75,5 Wasserstoff bestand, fand ich nach $1\frac{1}{2}$ stündigem Durchschlagen electrischer Funken 8 CC. (10 Milligrm.) Cyanwasserstoffsäure, ohne Abscheidung von Kohle. Wenn die Einwirkung einzuhalten beginnt, so kann man sie in der Art von Neuem zum Vorschein bringen, dafs man die Cyanwasserstoffsäure vermittelt eines befeuchteten Stückchen Aetzkali's entfernt und dann das so gereinigte Gas wiederum der Einwirkung der Funken aussetzt. Aber zuletzt wird die Einwirkung immer schwächer, wegen der zunehmenden Verdünnung des Acetylens.

Man kann die Einwirkung eine vollständige sein lassen und ein bestimmtes Volum Acetylen gänzlich zum Verschwinden bringen, wenn man vor Beginn der Reaction in das, das Gasgemische enthaltende Glasrohr einen Tropfen concentrirter Kalilösung bringt, um die Cyanwasserstoffsäure in dem Mafse, wie sie sich bildet, zu absorbiren. Ich habe so bis zu fünf Sechstel eines bekannten Volums Acetylen zu Cyanwasserstoffsäure umgewandelt (wohin das sechste kam, erklärt sich durch die unvermeidliche Einwirkung des Wasserdampfes, welcher Kohlenoxyd und Kohlensäure bildet, wie ich festgestellt habe). Dieser Versuch erforderte ein 12 - bis 15 - stündiges Durchschlagenlassen von Funken. Umgekehrt habe ich unter Anwendung eines Ueberschusses von Acetylen mehr

als die Hälfte eines gegebenen Volumens Stickstoff zu Cyanwasserstoffsäure umwandeln können. Auch der Rest wäre bei längerer Dauer des Versuches ohne Zweifel verschwunden.

Die Anwesenheit von schon gebildeter Cyanwasserstoffsäure hemmt, wie bereits bemerkt, die Reaction. Dieser Umstand erklärt sich, sofern das Gemische von Cyanwasserstoffsäure und Wasserstoff bei fortgesetztem Durchschlagen electrischer Funken bald Acetylen bildet: die entgegengesetzte Reaction von der vorhergehenden und eine, welche auch nicht bis zur Vollständigkeit bewirkt werden kann. Mit anderen Worten: zwischen dem Wasserstoff, dem Stickstoff, dem Acetylen und der Cyanwasserstoffsäure stellt sich, unter dem Einflusse electrischer Funken, ein gewisses mit den Mengenverhältnissen variables Gleichgewicht her, welches die Bildung desjenigen der vier Gase bedingt, das in dem Gemische noch nicht oder nicht in zureichender Menge enthalten ist. Diese Erscheinungen sind denjenigen ganz ähnlich, welche ich für das Verhalten der Aether und für die Bildung der bei hoher Temperatur entstehenden Kohlenwasserstoffe nachgewiesen habe.

Das Ammoniak, von welchem ich vermuthet hatte, daß es für das Zustandekommen dieser Erscheinungen etwas beitrage, spielt bei denselben keine bemerkbare Rolle; denn ich habe die Bildung desselben nicht nachweisen können, höchstens nur zweideutige Spuren desselben gefunden. Ich habe auch festgestellt, daß bei der Einwirkung des gasförmigen Ammoniaks auf wasserstofffreien Kohlenstoff, wenn nur Rothglühhitze die Einwirkung Einleitende ist, bei der Bildung von cyanwasserstoffsäurem Ammoniak keine Spur Acetylen entsteht.

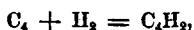
Reiner Stickstoff erlangt unter dem Einflusse eines längere Zeit andauernden Funkenstromes nicht die Eigenschaft, sich dann mit Wasserstoff oder mit Acetylen zu vereinigen.

Die Umwandlung des freien Stickstoffs zu Cyanwasserstoffsäure, durch die Vereinigung desselben mit dem Acetylen, giebt zu einer anderen interessanten Schlussfolgerung Anlaß: Ich habe nämlich festgestellt, daß alle Kohlenwasserstoffe bei Einwirkung electrischer Funken Acetylen entstehen lassen; hiernach scheint es, daß der Stickstoff in Mischung mit dem Dampf irgend eines Kohlenwasserstoffes auch Cyanwasserstoffsäure bilden müsse. Ich habe diese Schlussfolgerung für das ölbildende Gas und den Hexylenwasserstoff (aus Erdöl) bestätigt gefunden. Operirt man bei Anwesenheit von Kali, so genügt ein 2 bis 3 Minuten lang andauernder Funkenstrom, um dann mit den Reactionsproducten Berlinerblau zu erhalten. Es ist dieß also ein Merkmal des Stickstoffs, und zwar ein sehr empfindliches und leicht zu constatirendes.

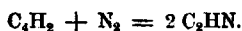
Diese Bildung von Cyanwasserstoffsäure ist eine so deutlich sich zeigende, daß sie zu verschiedenen Täuschungen bezüglich der vermutheten Vereinigung des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff Veranlassung gegeben hat. In der That giebt Gaskohle, die in einer Atmosphäre von Stickgas durch den electrischen Flammenbogen erhitzt wird, Spuren von Cyanverbindungen. Aber die Bildung dieser Verbindungen beruht auf der Existenz von Wasserstoff in der Kohle und auch auf der Anwesenheit von Wasserdampf in den Gasen; operirt man mit wasserstofffreier Kohle und mit trockenem Stickgas, so bildet sich nicht mehr eine bemerkbare Menge Cyanwasserstoffsäure. Umgekehrt läßt das gewöhnliche Cyangas bei seiner Zersetzung durch electrische Funken gewöhnlich Stickstoff, welcher noch Spuren von Cyanverbindungen enthält; aber es ist leicht, darin auch die Anwesenheit einer Spur Acetylen nachzuweisen, als unwiderleglichen Beweis der Anwesenheit von Wasserstoff; dieser Wasserstoff rührt von unvollständigem Trocknen des Cyanquecksilbers her. Aber das trockene und vollkommen reine Cyan kann durch den

electrischen Funken vollständig zu Kohlenstoff und Stickstoff zersetzt werden, wie schon Buff und Hofmann beobachtet hatten und ich es bestätigt gefunden habe. Diefs beweist auf anderem Wege, dafs das Cyan nicht durch den Funken gebildet werden kann.

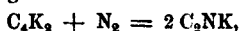
Die hier dargelegten Thatsachen stellen die directe Synthese der Cyanwasserstoffsäure fest. Der Kohlenstoff vereinigt sich zunächst mit dem Wasserstoff zu Acetylen :



und dann das Acetylen mit dem Stickstoff zu Cyanwasserstoffsäure :

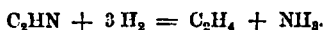


Man wufste bereits, dafs bei der Einwirkung von Stickstoff auf ein bis zu sehr hoher Temperatur erhitztes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle Cyankalium entsteht : eine Reaction, deren Mechanismus noch nicht vollständig erklärt ist. Ich glaube, dafs dieser Mechanismus dem der Synthese der Cyanwasserstoffsäure analog ist; mit anderen Worten : es würde sich zuerst Kaliumacetylür C_4K_2 bilden, welche Verbindung ich in der That durch die Einwirkung von Kalium auf kohlensaures Kali erhalten habe; die Bedingungen zur Bildung von Cyankalium sind nun dieselben wie die zur Bildung von Kalium. Das Kaliumacetylür würde sich dann mit Stickstoff vereinigen :

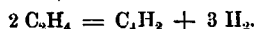


genau so, wie das freie Acetylen sich mit Wasserstoff vereinigt.

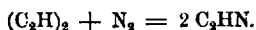
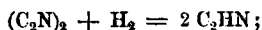
Die Umwandlung des Acetylens zu Cyanwasserstoffsäure giebt noch zu anderen Bemerkungen Veranlassung. Ich habe nämlich gefunden, dafs die Cyanwasserstoffsäure bei Einwirkung von Jodwasserstoffgas zu Sumpfgas umgewandelt werden kann :



Ebenso ist es mit dem Acetylen, das aus dem Sumpfgas durch eine Umwandlung des letzteren entsteht, welche fast zu einer vollständigen gemacht werden kann (wie ich nächstens nachweisen werde) :



Aus dem Acetylen kann wieder Sumpfgas, d. h. ein um die Hälfte weniger condensirter Kohlenwasserstoff, durch die Dazwischenkunft eines stickstoffhaltigen Derivates, der Cyanwasserstoffsäure, erhalten werden. So bildet das Cyan wieder die Cyanüre :



Dieses entsprechende Verhalten ist um so bemerkenswerther, als sowohl das Acetylen als auch das Cyan Derivate liefern können, welche 4 Aeq. Kohlenstoff enthalten. Beide nämlich können sowohl zu Oxalsäure $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_8$ als auch zu Aethylenhydrür C_4H_6 umgewandelt werden.

Ich will zum Schlusse noch eine Bemerkung anderer Ordnung hinzufügen, welche sich auf die chemische Wirkung der Electricität bezieht. Ich habe festgestellt *), daß die Cyanwasserstoffsäure ein, wenn man von ihren Elementen ausgeht, unter Wärmeabsorption gebildeter Körper ist; ich habe andererseits so eben gezeigt, daß die Cyanwasserstoffsäure durch directe Vereinigung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs hervorgebracht werden kann, unter den auf einander folgenden Einflüssen des electrischen Flammenbogens und des electrischen Funkens. Der electrische Strom, welcher in diesen Formen wirkt, besitzt also die Eigenschaft, die zur directen Bildung der unter Wärmeabsorption entstehenden Verbindungen nöthige Arbeit zu leisten; ich lege dieser Schlufsfolgerung einige Wichtigkeit bei.

*) Annales de chimie et de physique [4] VI, 432.