

# Studien über Cyan

von

**Theodor Zettel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1893.)

So einfach die Zusammensetzung  $C_2N_2$  des Cyanmoleküls auch ist, so lassen sich doch diesem Körper sehr verschiedene Formeln beilegen, je nachdem man sich die beiden Cyangruppen als durch Kohlenstoff- oder durch Stickstoffvalenzen oder endlich durch eine an Kohlenstoff gebundene Stickstoffvalenz zusammengehalten denkt.

Weitere Verschiedenheiten werden bedingt, je nachdem man den Kohlenstoff nicht bloss vier-, sondern auch zweiwerthig, den Stickstoff drei- oder fünfwerthig annimmt.

Wenn man die Mannigfaltigkeit der Cyanreactionen ins Auge fasst, so könnte man auf den Gedanken kommen, dass es zwei isomere Körper gibt, die bisher für einheitliches Cyan gehalten wurden, oder, dass es zwar nur ein Cyan gibt, dass aber dieser Körper in Berührung mit verschiedenen Agentien, z. B. einerseits mit Säuren, andererseits mit Basen, durch Umlagerung der Atome eine verschiedene Constitution annehmen kann.

Von diesem Gedankengang geleitet und in Erwägung, dass die experimentelle Grundlage, auf der die gewöhnlich angenommene Formel des Cyans als Oxalsäurenitril ruht, keine ganz sichere ist, forderte mich Herr Prof. Lieben auf, Versuche über das Verhalten des Cyans zu Wasser, Säuren, Alkalien, basischen und sauren Salzen und endlich zu verschiedenen Reductionsmitteln anzustellen.

### Verhalten einer wässerigen Cyanlösung.

Die Zersetzungsvorgänge, welche bei längerem Stehen einer wässerigen Cyanlösung eintreten, wurden zuerst von Vauquelin<sup>1</sup> im Jahre 1818, später von Wöhler<sup>2</sup> und Pelouze und Richardson<sup>3</sup> untersucht. Diese letzteren fanden, dass neben einem sich in braunen Flocken ausscheidendem Körper, der sogenannten Azulmsäure, als Hauptproduct Blausäure, ferner Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff entstehen.

Gianelli<sup>4</sup> gibt an, als Zersetzungsproducte einer Cyanlösung bei gewöhnlicher Temperatur Azulmsäure, Blausäure, Oxalsäure und Ammoniak erhalten zu haben. Eine Lösung, die längere Zeit auf 100° erhitzt worden war, blieb klar und farblos und konnte Gianelli darin Blausäure nebst Kohlensäure und Ammoniak, den Spaltungsproducten von Cyansäure nachweisen.

Ich wiederholte zunächst den Versuch in der Wärme. Das Cyan, welches ich bei diesem, wie bei allen anderen Versuchen verwendete, wurde aus bei 100° getrocknetem Quecksilbercyanid gewonnen.

Eine unter Eiskühlung gesättigte Cyanlösung wurde in einem zugeschmolzenen Ballon 8 Stunden im Wasserbade erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich — entgegen den Angaben Gianelli's — nach einiger Zeit braun; nach und nach schied sich ein brauner flockiger Niederschlag ab, der alle Eigenschaften der von Jacobsen und Emerling<sup>5</sup> genauer untersuchten Azulmsäure zeigte. Im Filtrate von diesem Niederschlage wurde zunächst Oxalsäure nachgewiesen und dasselbe hierauf abdestillirt; im alkalischen Destillate fand ich Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak. Der Destillationsrückstand wurde mit Oxalsäure angesäuert und destillirt, um eventuell vorhandene Ameisensäure nachzuweisen, aber ohne Resultat. Nach Ent-

---

<sup>1</sup> Annales de chimie T., IX., 113.

<sup>2</sup> Pogg. Ann. 15, 627.

<sup>3</sup> Liebig Ann. 26, 63.

<sup>4</sup> Cimento, III. 410.

<sup>5</sup> Ber. V, 947.

fernung der Oxalsäure durch Eindampfen mit Bariumcarbonat erhielt ich aus dem alkoholischen Extract des Abdampfrückstandes Krystalle, die durch den Schmelzpunkt ( $132^{\circ}$ ) und die Biuretreaction als Harnstoff identificirt wurden.

Die Resultate meiner Untersuchung weichen somit von denen Gianelli's darin ab, dass ich ausser den von ihm nachgewiesenen Körpern die Bildung von Azulmsäure, Oxalsäure und Harnstoff constatirt habe.

Bei der in vorangehend beschriebener Weise ausgeführten Untersuchung einer bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassenen Cyanlösung fand ich die Angaben von Pelouze und Richardson vollkommen bestätigt, während die Resultate Gianelli's auch hier von den meinigen abweichen, indem er die Bildung von Kohlensäure als Spaltungsproduct von Cyansäure nicht beobachtet hat.

Es schien nun von Interesse zu sein, wenigstens annähernd das Mengenverhältniss der einzelnen Zersetzungsproducte kennen zu lernen und dieselben quantitativ zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke leitete ich Cyan bis zur Sättigung in drei hintereinander geschaltete mit Wasser gefüllte Flaschen, wobei die Erscheinung beobachtet wurde, dass die Reaction bei der dem Entwicklungsapparat zunächst geschaltet gewesenen Flasche am schnellsten und intensivsten, bei den folgenden der Reihenfolge nach schwächer und später eintrat. Die Flaschen wurden gut verschlossen aufbewahrt und die letzte nach einem Monat, die zweite ungefähr nach zwei, die erste nach drei Monaten geöffnet und analysirt. Zu jeder einzelnen Bestimmung wurde eine gemessene Menge Flüssigkeit von der darin suspendirten Azulmsäure durch ein trockenes Faltenfilter abfiltrirt und von dem Filtrate ein aliquoter Theil genommen. Die Resultate wurden auf die ursprünglich gemessene Flüssigkeitsmenge umgerechnet.

Folgende Bestimmungsmethoden wurden angewendet.

Die Blausäure wurde in salpetersaurer Lösung mit Silbernitrat als Cyansilber gefällt, welches bei  $110^{\circ}$  getrocknet gewogen wurde. Vor der Fällung musste ich aber die in Lösung befindliche kleine Menge Azulmsäure durch Schütteln mit Thierkohle entfernen, da Azulmsäure mit Silbernitrat ein in Wasser

und Säuren unlösliches, in Ammoniak und Cyankaliumlösung lösliches Silbersalz liefert.

Oxalsäure und Kohlensäure wurden in ammoniakalischer Lösung als Kalksalze gefällt, die durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure getrennt wurden. Das unlösliche oxalsaure Calcium diente zur Bestimmung der Oxalsäure; in der essigsauren Lösung wurde das Calcium bestimmt und daraus die Kohlensäure berechnet.

Ammoniak wurde nach der Methode von Schloesing bestimmt.

Von der Bestimmung des Harnstoffs wurde Abstand genommen.

Um wenigstens eine annähernde Übersicht über das Mengenverhältniss der einzelnen Zersetzungsproducte zu erhalten, musste ich auch den unlöslichen Körper in die Analyse einbeziehen. Die in einer gemessenen Partie Flüssigkeit suspendirte Menge wurde abgesaugt, auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, gewogen und darin der Kohlenstoff durch Verbrennung der Stickstoff nach Dumas bestimmt. Die Resultate wurden auf 100  $cm^3$  Flüssigkeit umgerechnet.

Flasche III (nach einem Monat geöffnet).

	In 100 $cm^3$	Molecularverhältniss
HCN.....	0·2300 g	0·00851    6
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	0·1280 g	0·00142    1
NH <sub>3</sub> .....	0·1548 g	0·00910    6·4
CO <sub>2</sub> .....	0·1884 g	0·00428    3

Die Bestimmungen in der Azulmsäure konnten nicht ausgeführt werden.

Flasche II (nach zwei Monaten geöffnet).

	In 100 $cm^3$	Molecularverhältniss
HCN.....	0·3551 g	0·01310    6
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	0·2028 g	0·00225    1
NH <sub>3</sub> .....	0·1525 g	0·00897    4
CO <sub>2</sub> .....	0·2037 g	0·00463    2
Azulmsäure {	C...0·0759 g	0·00632    2·8
	N...0·0997 g	0·00712    3·1

Flasche I (nach drei Monaten geöffnet).

	In 100 $cm^3$	Molecularverhältniss
HCN.....	0·2877 g	0·01065    2·2
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> .....	0·4385 g	0·00487    1
NH <sub>3</sub> .....	0·2790 g	0·01641    3·4
CO <sub>2</sub> .....	0·1893 g	0·00430    1
Azulmsäure {	C...0·1153 g	0·00960    2
	N ..0·1658 g	0·01180    2·4

### Verhalten von Cyan gegen verdünnte Säuren.

Gianelli,<sup>1</sup> und Schmitt und Glutz<sup>2</sup> geben an, dass die zersetzende Wirkung des Wassers auf Cyan durch Zusatz einer geringen Säuremenge hintangehalten werden könne. Diese Angabe fand ich bestätigt.

Ich leitete Cyan in verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure. Auch nach mehreren Wochen konnte eine Zersetzung weder wahrgenommen noch nachgewiesen werden.

Bemerkenswerth erscheint es, dass mit Kohlensäure gesättigtes Wasser, welches hierauf mit Cyan gesättigt und durch welches auch während des Einleitens von Cyan ein langsamer Kohlensäurestrom geleitet wurde, keine Veränderung zeigte, dass also schon die schwache Säure genügt, um die Zersetzung hintanzuhalten.

Ebenso verhielten sich verdünnte Lösungen von sauren Salzen, z. B. von Na H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.

Verdünnte Salzsäure ( $\frac{1}{5}$ ) wurde mit Cyan gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre circa sechs Stunden auf 150° erhitzt; beim Öffnen war nur mehr schwacher Cyangeruch zu bemerken und in der Lösung konnte ich Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure nachweisen, welche letztere Gianelli bei einem ähnlichen Versuche nicht gefunden hat.

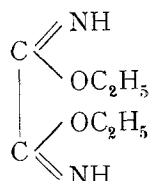
### Verhalten von Cyan gegen concentrirte Säuren.

Schmitt und Glutz<sup>2</sup> erhielten bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure oder concentrirter Jodwasserstoffsäure auf Cyan als Hauptproduct Oxamid.

<sup>1</sup> Cimento III., 410.

<sup>2</sup> Ber. I., 66.

Pinner und Klein<sup>1</sup> geben an, dass bei der Einwirkung von Cyan auf mit Chlorwasserstoffgas gesättigten absoluten Alkohol neben Chloräthyl Ameisensäureäther und Urethan das Chlorhydrat des Oximidoäthers



entsteht.

Die Angaben von Schmitt und Glutz fand ich bestätigt, indem ich bei Einwirkung von concentrirter Salzsäure auf Cyan Oxamid als Hauptproduct erhielt.

In der Lösung befand sich Chlorammonium neben Oxalsäure.

Ich untersuchte ferner das Verhalten von Cyan gegen ätherische Salzsäure. Schon während des Einleitens schied sich ein weisser, im Wasser ziemlich leicht löslicher Körper aus, der Chlor enthielt, und durch Kochen mit Kali, Ammoniak und Oxalsäure lieferte. Leider konnte ich den Körper durch Stehenlassen über Kalk und Schwefelsäure nicht zur Gewichtsconstanz bringen und schien sich derselbe schon bei der geringsten Berührung mit feuchter Luft zu verändern. Nach der Analyse schien eine Verbindung von Oxamid mit Salzsäure vorzuliegen.

Die Elementaranalyse ergab:

0·364 g Substanz gaben 0·2315 g CO<sub>2</sub>.

0·364 g Substanz gaben 0·2128 g H<sub>2</sub>O.

Der Stickstoff wurde durch Kochen mit Kali, als Ammoniak bestimmt.

0·2585 g Substanz gaben 0·0738 g NH<sub>3</sub>.

0·2165 g Substanz gaben 0·2745 g AgCl.

<sup>1</sup> Ber. IX, 1481.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array} \cdot \text{HCl}$
C .....	17·33	19·27
H .....	6·46	4·01
N .....	23·52	22·50
Cl .....	28·15	28·51

Die Untersuchung dieses Körpers konnte leider nicht zu Ende geführt werden.

Eisessig wurde mit Cyan, wovon er 80 Volume absorbiert, gesättigt und längere Zeit stehen gelassen. Es trat keine Zersetzung ein, vielmehr war stets der reine Cyangeruch wahrzunehmen.

#### Verhalten von Cyan gegen Alkalien.

Eine wässrige 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Kalilösung, die mit Cyan gesättigt wurde, färbte sich sofort braun; später schied sich reichlich Azulmsäure aus. In Lösung befanden sich Cyankalium und isocyansaures Kalium nebst Ammoniak und Kohlensäure, aber keine Oxalsäure.

Alkoholisches Kali färbte sich ebenfalls sofort braun; es schied sich dann ein krystallinischer Niederschlag von Cyankalium und isocyansaurem Kalium aus. Das Filtrat wurde destilliert und das alkalische Destillat mit Salzsäure eingedampft. Aus dem erhaltenen Chlorhydrate stellte ich durch fractionirte Fällungen mit Platinchlorid Platinsalze dar, die, wie die Analyse ergab, reiner Platinsalmiak waren.

Fraction I. 0·1392 g Substanz gaben 0·0608 g Pt.

Fraction V. 0·1945 g Substanz gaben 0·085 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $2 \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$
	I	V	
Pt .....	43·67	43·7	43·82

Fasst man die Resultate der vorstehenden Untersuchungen zusammen, so dürfen sie im Ganzen wohl als Bestätigung der Eingangs angedeuteten Vorstellung, dass das Cyan in Berührung mit verschiedenen Agentien eine verschiedene Constitution annehmen kann, aufgefasst werden. In sauren Lösungen tritt das Cyan als Oxalsäurenitril auf, das gegen verdünnte Säuren, in der Kälte wenigstens, stabil ist, dagegen durch concentrirte Säuren in Oxamid, resp. Oxalsäure und Ammoniak übergeführt wird. Alkalischen Flüssigkeiten gegenüber scheint das Cyan eine andere Constitution anzunehmen, und das ist die Ursache, dass nicht Oxalsäure, sondern Blausäure und Cyansäure resp. Kohlensäure und Ammoniak als Spaltungsproducte auftreten. In wässriger Lösung verhält sich das Cyan, wie wenn es in beiden Formen, vorwiegend aber in derjenigen, die ihm in alkalischer Lösung zukommt, darin enthalten wäre.

Da sich jedoch auch Widersprüche ergaben, wie das Auftreten von Kohlensäure bei dem Versuche, wo Cyan mit verdünnter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wurde, so werden diese Untersuchungen im Laboratorium des Herrn Prof. Lieben fortgesetzt werden.

### Reductionsversuche.

Ein Versuch zur Reduction des Cyans ist bis jetzt nur von Fairley<sup>1</sup> gemacht worden, welcher Forscher Cyan in wässriger Lösung mit Zinn und Salzsäure behandelte, und angibt, das

Chlorhydrat des Äthylendiamins  $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$  erhalten zu haben.

Ich habe den Versuch wiederholt genau in der von Fairley angegebenen Weise durchgeführt, konnte aber kein Äthylendiamin erhalten.

Ebensowenig gelang mir die Reduction des Cyan in wässriger und saurer Lösung mit Natriumamalgam, in alkoholischer Lösung mit Natrium oder in ätherischer Salzsäure mit Zinkspänen.

---

<sup>1</sup> Ann. Suppl. III. 371.



Bei einem Versuche, Cyan in essigsaurer Lösung mit Zink zu reduciren, erhielt ich anstatt eines Reductionsproductes einen krystallinischen Körper, der seinen Eigenschaften und der Analyse nach entweder Oxamid mit irgend einer nicht isolirbaren Beimengung, oder eine dem Oxamid sehr nahe liegende, allmählig in ersteres übergehende Verbindung zu sein scheint, da bei verschiedenen Bereitungen und nach öfterem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser stets differirende Analysenresultate, die aber immer der Zusammensetzung des Oxamid's nahestanden, erhalten wurden.

Die Elementaranalyse einer dreimal aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirten, rein-weißen vacuumtrockenen Partie ergab:

- I. 0·1733 g Substanz gaben 0·1828 g CO<sub>2</sub>.  
 I. 0·1733 g Substanz gaben 0·0775 g H<sub>2</sub>O.  
 II. 0·2535 g Substanz gaben 0·264 g CO<sub>2</sub>.  
 II. 0·2535 g Substanz gaben 0·1143 g H<sub>2</sub>O.  
 I. 0·105 g Substanz gaben 0·0348 g N nach Dumas.  
 II. 0·112 g Substanz gaben 0·0373 g N nach Dumas.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
		$\begin{array}{c} \text{CONH}_2 \\   \\ \text{CONH}_2 \end{array}$
I	II	
C . . . . .	28·76    28·40	27·27
H . . . . .	4·96    4·97	4·54
N . . . . .	33·17    33·30	31·81

0·1006 g derselben Substanz lieferten durch Kochen mit Kali  
 0·1101 g Oxalsäure, 0·0404 g Ammoniak.

1 Mol. Oxalsäure: 2·1 Mol. Ammoniak.

0·4466 g des ganz unreinen Productes lieferten 0·4472 g Oxal-  
 säure, 0·166 g Ammoniak.

1 Mol. Oxalsäure: 1·98 Mol. Ammoniak.

Für Oxamid  $\begin{array}{c} \text{CO.NH}_2 \\ | \\ \text{CO.NH}_2 \end{array}$  ist das Verhältniss:

1 Molekül Oxalsäure : 2 Moleküle Ammoniak.

Schliesslich bitte ich Herrn Prof. Lieben, an dieser Stelle meinen Dank für seine freundliche und hilfreiche Unterstützung bei dieser Arbeit annehmen zu wollen.

---