

$$K = \frac{\text{Pco. PNH}_2}{\text{Ph. CO. NH}_2} = \frac{85 \cdot 85}{1} = 7225,$$

was mit der berechneten Gleichgewichtskonstante (8318 bei 200°, vergl. Tabelle auf S. 1707) gut übereinstimmt.

199. Kurt H. Meyer und Heinrich Hopff: Über die Konstitution des Cyanwasserstoffes.

[Aus d. Chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. April 1921.)

Trotz vieler Arbeiten sind wir über die Konstitution des Cyanwasserstoffes noch nicht im klaren.

Der erste, der sich mit der Frage nach der Konstitution der Blausäure ausführlich beschäftigte, war Gautier¹⁾, der durch die Entdeckung der Isonitrile angeregt wurde, auch für Cyanwasserstoff die Isonitril-Formel zu diskutieren, um sie allerdings als unwahrscheinlich zu verwerfen. Später suchte Konrad Laar²⁾ die verschiedenartigen Reaktionen der Blausäure und ihrer Salze durch seine Oscillationshypothese der Tautomerie zu erklären. Beide Formen sollen im Gleichgewichte miteinander stehen und unmeßbar rasch ineinander übergehen. Auf Grund der Molekularrefraktion gasförmigen Cyanwasserstoffes erteilte Brühl³⁾ der Blausäure die Nitril-Formel; allerdings konnte er nur gasförmige Blausäure mit flüssigen Nitrilen vergleichen, während ihm die Daten über die Isonitrile anscheinend nicht zur Verfügung standen. In einer sehr ausführlichen Untersuchung hat dann Nef⁴⁾ die Isonitril-Formel für die Blausäure und ihre Salze aufgestellt; als Hauptgründe für die Carbylamin-Formel der freien Säure führte er ihre Ähnlichkeit mit der Knallsäure, sowie die Tatsache ihrer Säurenatur an, die bei Bindung des Wasserstoffes an den Kohlenstoff nicht erklärlich wäre. Der Nefschen Auffassung hat sich Kieseritzki⁵⁾ angeschlossen, der die geringe elektrolytische Dissoziation des Quecksilbercyanids nur durch Annahme eines Quecksilber-Stickstoff-Salzes, also $\frac{\text{Hg}}{2} \cdot \text{N:C}$, deuten zu können glaubt. Aber gerade die gleiche Tatsache wird von Ley und Kissel⁶⁾ im umge-

¹⁾ A. ch. [4] 17, 113 [1869].

²⁾ B. 18, 652 [1885].

³⁾ B. 26, 809 [1893]; Ph. Ch. 16, 519 [1895].

⁴⁾ A. 287, 267, 351 [1895].

⁵⁾ Ph. Ch. 28, 406 [1899].

⁶⁾ B. 32, 1357 [1899].

kehrten Sinne verwertet; nur ein Quecksilber-Kohlenstoff-Salz, $\frac{\text{Hg}}{2} \cdot \text{C} : \text{N}$, könne so geringe Dissoziation zeigen.

Aus der Leichtigkeit der Halogenierung schließen Chattaway und Wadmore¹⁾ auf die Carbylamin-Form; im Gegensatz hierzu kommt aber kurz darauf Wade²⁾ in einer Arbeit, in der alles vorliegende Material besprochen wird, zur Nitril-Form für die freie Blausäure, dagegen zur Isonitril-Form für die Salze. Einige Jahre später schloß Lemoult³⁾ aus der Verbrennungswärme auf die Isonitril-Form.

Von besonderem Interesse sind die eingehenden Arbeiten von Guillemard⁴⁾ und Auger⁵⁾ über die Alkylierung der Cyanide. Je nachdem man die trocknen Salze alkyliert oder in wäßriger Lösung arbeitet, je nach Wahl des Kations und vor allem je nach Wahl des Alkylierungsmittels erhält man Alkylcyanide oder Carbylamine. Ähnlich schwer zu deuten sind die Beobachtungen von Peratoner und Palazzo⁶⁾ über die Einwirkung von Diazo-methan auf freie Blausäure, die nebeneinander zu Nitril und Isonitril führt. Die Autoren geben eine kritische und ausführliche Übersicht der bisherigen Resultate und bekennen sich schließlich, wenn auch mit Vorbehalt, zu der Ansicht, daß die freie Blausäure jedenfalls in der Carbylamin-Form mit Diazo-methan reagiert und daher wohl auch als Carbylamin aufzufassen sei. Ihr Hauptargument ist die Überlegung, daß Formonitril mit Diazo-methan ein Osotriazol, aber kein Nitril geben müßte; die Bildung von Nitril halten sie für einen sekundären Prozeß, bestehend in einer Umlagerung von primär ausschließlich gebildetem Carbylamin. Uns scheint diese Überlegung durchaus nicht stichhaltig zu sein; Formonitril unterscheidet sich durch die Anwesenheit seines abdissoziierbaren Wasserstoffs ganz prinzipiell von den homologen Nitrilen und kann daher auch anders mit Diazo-methan reagieren, nämlich unter Alkylierung.

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, lassen die chemischen Eigenschaften sich bald durch die eine, bald durch die andere Formel besser erklären. Zusammenfassend äußert sich denn auch das Lehrbuch von V. Meyer und P. Jacobson⁷⁾ folgendermaßen:

»Da Bildungsprozesse und Umsetzungen der Blausäure teilweise mit der einen, teilweise mit der anderen Strukturformel besser sich deuten lassen, und

¹⁾ Soc. 81, 191 [1902].

²⁾ Soc. 81, 1596 [1902].

³⁾ C. r. 143, 903 [1906].

⁴⁾ C. r. 144, 326 [1907]; A. ch. [8] 14, 311 [1908].

⁵⁾ C. r. 145, 1287 [1907].

⁶⁾ G. 33, 1 102 [1908].

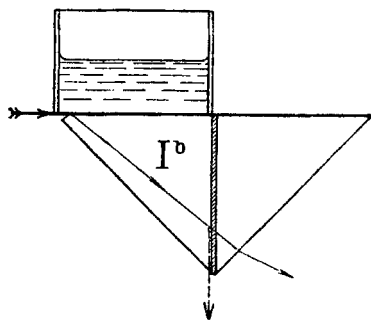
⁷⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, I., Teil 2, Abt. 3, S. 1262 [1913].

da die Blausäure bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so entspricht die Annahme der Allelotropie der heute für ähnliche Fälle geltenden Auffassungsweise. Schließt man sich dieser Annahme an, so ergibt sich die weitere Frage, durch welche Zahlen das Gleichgewicht unter verschiedenen Bedingungen ausgedrückt wird. Zu ihrer Beantwortung liegen ausreichende experimentelle Grundlagen noch nicht vor.«

Wir sind nun, gestützt auf die Erfahrungen im Gebiete der Keto-Enol-Desmotropie, an das Problem der Blausäure herangegangen und haben zunächst die Blausäure in ihre Isomeren zu zerlegen versucht. Zwar hat sich schon Gautier bemüht, durch fraktionierte Krystallisation der reinen Blausäure die beiden Isomeren zu isolieren, jedoch nur immer ein und dieselbe Substanz erhalten. Aber ihm standen noch nicht die Erfahrungen über die Wirksamkeit der Katalysatoren und über die zur Trennung labiler Isomere notwendige Methodik zur Verfügung.

Wir unterwarfen Blausäure unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln wie früher Acetessigester¹⁾ der fraktionierten Destillation. Da man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen konnte, daß HC:N höher siedete als C:NH, so mußte sich eine Fraktionierung erzielen lassen, falls ähnliche Verhältnisse bei der freien Blausäure vorlagen wie beim Acetessigester. An der Verschiedenheit des Brechungsindex der einzelnen Fraktionen mußte sich dies erkennen lassen.

Wir stießen bei der Ausführung des Versuches auf die Schwierigkeit, daß der Brechungsindex der wasserfreien Blausäure unterhalb 1.3 liegt, so daß er weder in dem Pulfrichschen, noch dem Abbéschen Apparat gemessen werden konnte. Wir adaptierten daher ein Pulfrichsches großes Refraktometer, indem wir an das Prisma Ib ein zweites rechteckiges Prisma ankitteten (vergl. Abb.), so daß der austretende Strahl, der sonst nicht mehr aus der senkrechten Fläche ausgetreten, sondern total nach unten reflektiert wäre (punktierte Linie), nunmehr zu beobachten war. Der Winkel, den die Fläche mit der Senkrechten bildete, wurde wie sonst der Nullpunkt bestimmt,



der Brechungsindex des zweiten Prismas für die Linien H_{α} , β und γ und die Na-Linie mit Hilfe zweier Eichflüssigkeiten (Wasser und Tetrachlorkohlenstoff) ermittelt, so daß dann aus der Ablesung der Brechungsindex der Blausäure durch eine leichte, wenn auch umständliche Rechnung berechnet werden konnte.

¹⁾ B. 53, 1410 [1920].

Die Blausäure wurde aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure bereitet und einmal über Chlorcalcium und einmal über Phosphor-pentoxyd destilliert. Bei der Destillation im Quarzapparat unter möglichstem Ausschluß von Katalysatoren blieb der Brechungsindex der einzelnen Fraktionen völlig konstant, nämlich $n_D^{10.0} = 1.2715$. Blausäure ist also keinesfalls ein Gemisch zweier Isomeren mit endlicher Umlagerungsgeschwindigkeit.

Auch die Möglichkeit, daß Blausäure ein Gemisch von sehr großer Umlagerungsgeschwindigkeit ist, scheidet nach unserer Meinung aus. Denn falls wirklich die Blausäure ein Gleichgewicht darstellt, so ist anzunehmen, daß es sich bei Änderung des Aggregatzustandes verschiebt. Die Form mit höherem Dampfdruck — also vermutlich H.N:C — muß im Gasgleichgewichte zu einem verhältnismäßig größeren Prozentsatz vorhanden sein als in der flüssigen Phase. Nun haben aber, wie im Folgenden gezeigt wird, flüssige und gasförmige Blausäure die gleiche Molekularrefraktion, sind also auch chemisch gleich. Blausäure ist demnach ganz oder nahezu einheitlich; die angewandten Methoden schließen es nämlich nicht aus, daß sie eine sehr kleine Menge einer Isoform enthält, wie es etwa beim Malonester oder Methan-tricarbonsäure-ester¹⁾ der Fall ist, und daß bei manchen chemischen Reaktionen die ganze Menge auf dem Wege über die Isoform reagiert.

Für die Beurteilung der Frage, welche Formel nun der Blausäure zukommt, müssen unseres Erachtens die chemischen Reaktionen ausscheiden; denn einerseits kann immer eine Umlagerung in die Isoform vorhergegangen sein, und andererseits ist nicht zu unterscheiden, ob man es mit einer Substitutionsreaktion zu tun hat, die zu einem Derivat mit gleicher Formel führt oder mit einer Additionsreaktion, die ein Derivat der anderen Formel ergibt. Auch die große Anlagerungsfähigkeit, die die Blausäure mit den Isonitrilen gemeinsam hat, und die häufig als Argument für die Isonitril-Form dient, ist nicht entscheidend. Denn auch Nitrile zeigen die Fähigkeit zur Anlagerung in hohem Maße; sind doch Additionsprodukte von Halogenwasserstoffsäuren mit Nitrilen²⁾ schon lange bekannt.

Wir haben daher zur Entscheidung auf die von Brühl begonnene Arbeit zurückgegriffen und die Molekularrefraktion des flüssigen Cyanwasserstoffs bestimmt und mit derjenigen der Nitrile und Isonitrile verglichen. Die Dichte der Blausäure, die seit Gay-Lussac³⁾ nicht wieder genau bestimmt worden ist, fanden wir: $D_4^{10.0} = 0.7018$ als Mittel von 3 Bestimmungen (Fehlergrenze = ± 0.0002).

¹⁾ B. 45, 2865 u. 2866 [1912].

²⁾ A. 142, 289 [1867].

³⁾ A. ch. [1] 95, 145 [1815].

Die Brechungsindices waren:

n_D	n_α	n_β	n_γ	$n_\gamma - n_\alpha$
1.2675	1.2661	1.2713	1.2752	0.0091

Hieraus ergibt sich:

M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
6.475	6.445	6.562	6.650	0.205

Für gasförmige Blausäure gibt Brühl¹⁾ $M_D = 6.63$ an, was innerhalb der Fehlergrenze mit dem Wert für flüssigen Cyanwasserstoff übereinstimmt.

Für Formonitril $H_2C:N$ berechnen sich aus den Daten für Acetonitril und Propionitril folgende Werte durch Subtraktion von CH_2 bzw. C_2H_5 .

	M_D	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
$CH_2 \cdot C:N$	11.11	11.06	11.23	11.32	0.260
CH_2	4.681	4.598	4.668	4.710	0.112
$H_2C:N$. . . Ber.	6.492	6.462	6.562	6.610	0.149
$C_2H_5 \cdot C:N$	15.78	15.71		16.08	0.37
$2 CH_2$	9.236	9.196		9.420	0.23
$H_2C:N$. . . Ber.	6.544	6.514		6.660	0.14

Für die Isonitril-Form berechnen sich dagegen folgende Werte:

	M_α	M_β	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
$C_2H_5 \cdot N:C^2)$	16.45	16.70	16.86	0.40
$2 CH_2$	9.196	9.336	9.42	0.226
$C:N \cdot H$	7.254	7.364	7.44	0.184

Zum Vergleich stellen wir die berechneten und gefundenen Werte zusammen:

	M_D	M_α	M_γ	$M_\gamma - M_\alpha$
Nitril-Form Ber.	6.52	6.48	6.63	0.15
Isonitril-Form »		7.25	7.44	0.18
Blausäure Gef.	6.48	6.45	6.65	0.20

Wenn auch nun in der Regel die Anfangsglieder einer stickstoffhaltigen Reihe eine etwas geringere Molekularrefraktion zeigen, als man bei der Berechnung aus den höheren Gliedern durch Subtraktion von CH_2 usw. findet, so sind die Differenzen zwischen Isonitril-Form und dem gefundenen Wert für Blausäure doch viel zu groß, als daß die Isonitril-Form in Betracht kommen könnte. Diese Resultate stimmen am besten zu der Annahme, daß freier Cyanwasserstoff identisch mit Formonitril ist.

¹⁾ Ph. Ch. 16, 513 [1895].

²⁾ Costa, G. 22, 104 [1892]; Eisenlohr, Ph. Ch. 79, 141 [1912].

Zu einer im wesentlichen gleichen, aber genaueren Vorstellung über die Konstitution der Blausäure werden wir durch folgende thermochemische Betrachtung geführt. Beim Vergleich der Verbrennungswärmen der Isonitrile und der Nitrile fand Lemoult¹⁾, daß Isonitrile stets eine um 15–20 Cal. größere Verbrennungswärme besitzen als Nitrile, wie folgende Übersicht zeigt:

		Verbrennungswärme, flüssig.		
Nitrile		Isonitrile		Differenz
CH ₂ .CN	304	CH ₂ .N:C	319	15
C ₂ H ₅ .CN	459	C ₂ H ₅ .N:C	480	21
C ₃ H ₇ .CN	616	C ₃ H ₇ .N:C	639	23
C ₄ H ₉ .CN	776	C ₄ H ₉ .N:C	795	19.

Aus diesen Werten oder richtiger aus Werten, die er mit Hilfe einer Näherungsformel berechnete, extrapolierte nun Lemoult die Werte für die beiden Formen der Blausäure: HCN zu 146 Cal. und CNH zu 153 Cal. Da nach Berthelot die Blausäure eine Verbrennungswärme von 153 Cal. besitzt, erteilte Lemoult ihr die Isonitril-Formel. Diese Schlußfolgerung ist nicht richtig; denn nach dem Nernstschen Theorem kann die Form mit der höheren Verbrennungswärme nicht die stabile Form sein.

Jedoch können wir uns mit großer Wahrscheinlichkeit der Annahme von Lemoult anschließen, daß die beiden Formen der Blausäure sich durch einen ähnlichen Betrag in ihren Verbrennungswärmen unterscheiden wie die isomeren Alkylderivate; nehmen wir hierfür 15 Cal. an, so ergibt sich

$$\text{H.N:C} = \text{H.C:N} + 15000 \text{ cal.},$$

woraus nach dem Nernstschen Theorem folgende Näherungsgleichung²⁾ folgt:

$$\log. K = \frac{-15000}{4.571 T} + C_1 - C_2.$$

Die Differenz $C_1 - C_2$ ist gegenüber dem ersten Gliede der Gleichung zu vernachlässigen. Man erhält so folgende Werte für

$K = \frac{\text{CH.N:C}}{\text{H.C:N}}$ bei verschiedenen Temperaturen:

t	T	K
0°	273	1.10 ⁻¹²
100°	373	1.10 ⁻⁹
1000°	1273	0.002.

Hiernach wäre also die Blausäure tatsächlich Formonitril, dem bei Zimmertemperatur eine äußerst kleine Menge Carbylamin beigemischt ist. Erst bei höheren Temperaturen wird der Mengenanteil der Isoblausäure etwas größer, so daß die Hoffnung auf einen direkten Nachweis gegeben erscheint.

¹⁾ C. r. 143, 903 [1906].

²⁾ Nernst, Theoretische Chemie, 7. Auflage [1913], S. 744.