

**Дж Г. Бьюкенен**

**Цианистые соединения и их  
анализ**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 37  
ББК 74  
Д40

Д40      **Дж Г. Бьюкенен**  
Кианистые соединения и их анализ / Дж Г. Бьюкенен – М.: Книга по Требова-  
нию, 2024. – 123 с.

**ISBN 978-5-458-25088-7**

Настоящая книга, описывающая свойства, получение, применение и главным образом анализ кианистых соединений, являясь в основном учебным пособием для студентов соответствующих вузов, предназначена также для заводских инженеров и исследовательских работников институтов и лабораторий специальных отраслей химпромышленности. Данная книга допущена в качестве учебного пособия к изданию в 1933 г. Главным управлением учебными заведениями НКТП СССР.

**ISBN 978-5-458-25088-7**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2024

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



соли металлов переменной валентности. Строго говоря, уже начиная с главного представителя цианистых соединений — цианистого водорода, мы отдаем дань традиции, употребляя укоренившееся у нас и взятое с немецкого наименование синильная кислота вместо более правильного цианисто- или синеродистоводородная (подобно тому как употребляем выражение соляная кислота вместо хлористоводородная). Соли синильной кислоты часто теперь успешно именуют цианидами. Для солей металлов переменной валентности мы предложили бы термины цианистый или синеродистый для низшей валентности и синеродный — для высшей. Для комплексных солей, как напр. аурицианид калия или ферроцианид кальция-аммония, краткости ради вполне уместно пользоваться иностранной терминологией.

Июнь 1933 г.

Н. Флейшер

---

\*

таллами и не входит в комплексные ионы. Кальциева соль цианамида — соединение, имеющее огромное промышленное значение.

Склонность к полимеризации свойственна многим цианистым соединениям, равно как и способность образовывать двойные соединения. Циановая и роданистоводородная кислоты, циан и цианамид, в значительной степени обнаруживают эту особенность.

При замещении водорода синильной кислоты алкильной группой, можно получить два ряда соединений — цианиды, или нитрилы, в которых водород связан с углеродом, и изоцианиды, изонитрилы, или карбильмины, в которых водород связан с азотом. Эта изомерия есть другое характерное свойство цианистых соединений.

Все цианистые соединения, независимо от вида связи циана, при сильном нагревании с избытком кислоты или с натронной известью, выделяют весь азот в виде аммиака. Все они выделяют весь азот в виде аммиака при кипячении с концентрированной серной кислотой, как это делается по способу Kjeldahl'я.<sup>1</sup>

## ЦИАН

Циан может быть получен соединением углерода и азота, если пропускать газообразный азот через вольтовую дугу между угольными электродами. Для его получения в лаборатории обычно пользуются легко разлагаемыми цианидами серебра или ртути. При их нагревании выделяется циан, а в остатке находится свободный металл с небольшим количеством парациана — полимера циана. Оба метода получения описаны J. W. Terwen'ом (*Z. physik. Chem.*, **91**, 469 [1916]). Получение циана из цианистого калия и сернокислой меди описано Jacquemin'ом (*Compt. rend.* **100**, 1005 [1885]), а из железистосинеродистого калия и хлорной ртути Kemp'ом (*J. prakt. Chem.*, (1), **31**, 63 [1844]).

Циан — бесцветный газ, обладающий резким запахом. Он ядовит, но не столь смертоносен, как синильная кислота (Lewin, *Lehrbuch der Toxicologie*, 2-е изд., стр. 163). Он делает дефибрированную кровь черной и разрушает красные кровяные шарики.

Кровь животных, отравленных цианом, повидимому, показывает те же изменения в спектре поглощения, что и мертвая кровь после поглощения циана.

Образование газа из элементов сопровождается поглощением тепла — 82 000 калорий на грамм-молекулу, согласно данным Berthelot (*Ann. chim. phys.* (5), **18**, 347 [1879]), или 67 400 кал., согласно данным Thomsen'a (*Ber.*, **13**, 152 [1880]). По Lewis'y и Randall'ю (*Thermodynamics* 592 [1923]), эти величины, повидимому, слишком низки.

Точка кипения циана — 20,7° дана Chappius'ом (Bakhuys Roozeboom, *Die heterogenen Gleichgewichte*, **1**, 176 [1901]). По более поздним данным Terwen'a (*loc. cit.*) — 21,35°. Ранее всех данная Faraday'ем температура плавления — 34,4° значительно отличается от позднейших данных Terwen'a — 27,92°. Цифры, недавно опубликованные Perry и Bardwell'ом (*J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 2629 [1925]) вполне согласуются с данными Terwen'a. Критические константы циана, согласно данным трех авторов, приводятся ниже.

<sup>1</sup> Однако, для количественного определения азота в цианидах способ Kjeldahl'я не пригоден. (*Прим. ред.*).

| Автор                     | Где напечатано                                                 | Критич. температ. | Критич. давление в атм. |
|---------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Dewar                     | Phil. Mag. (V) 18, 210 [1884]<br>Jahresberichte. p. 60. [1885] | 124°              | 61,7                    |
| Cardoso и Baume<br>Terwen | J. Chim. Phys. 10, 512 [1912]<br>loc. cit.                     | 128,3°<br>126,6°  | 59,8<br>58,2            |

Terwen дает следующие значения для упругости пара жидкого циана:

| Темпер. | Упругость пара | Температ.       | Упругость пара  |
|---------|----------------|-----------------|-----------------|
| -71,6°  | 1,8 см Hg      | 49,5°           | 11,46 атмосфер. |
| -21,35° | 1,00 атмосфер. | 75,5°           | 21,4 "          |
| 0,0°    | 2,42 "         | 87,7°           | 28,14 "         |
| 21,15°  | 5,07 "         | 126,55°         | 58,2 "          |
|         |                | (критич. темп.) |                 |

Числа эти значительно отличаются от приводимых выше данных Fairaday'я (Ann. 56, 158 [1845]) и Bunsen'a (Ann. Physik 46, 101 [1839]).

По Gay Lussac'у, растворимость циана в воде при 20° составляет 4,5 объема. По Naumann'у (Z. Elektrochem. 16, 772 [1910]), при этой температуре нельзя получить постоянную величину для растворимости циана вследствие его гидролиза. Лишь при 0° гидролиз незначителен, для этой температуры растворимость циана в воде составляет по Naumann'у, около 5 объемов.

Чистый и сухой циан может сохраняться в герметически закрытых сосудах неопределенно долго, но в присутствии воды устойчивость его понижается (Schutzenberger, Bull. Soc. Chim. (11), 43, 306 [1885]). Разложение легко узнается по появлению коричневого окрашивания от образующихся продуктов разложения. Устойчивость растворов циана может быть увеличена подкислением (Zettel, Monatsh. 14, 223 [1893]).

Циан по своим реакциям напоминает хлор. Он энергично соединяется со щелочными металлами, образуя соответствующие цианиды. С водными растворами щелочей он реагирует с образованием солей синильной и циановой кислот. Эта реакция с растворами щелочей наиболее характерна для циана и применяется для его открытия и определения. С водными растворами хлористого водорода циан образует оксамид.

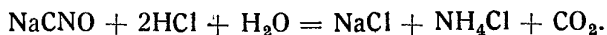
**П а р а ц и а н.** Согласно A. Smits'у («The Theory of Allotropy» стр. 225, 270 [1922]), парациан так относится к циану, как красный фосфор к желтому. Он образуется одновременно с цианом при нагревании цианистого серебра; его можно получить из циана нагреванием (Briner и Wroczynski, Compt. rend. 151, 314 [1910]).

Парациан — темнокоричневое аморфное тело, нерастворимое в воде и спирте, но растворимое в концентрированной серной кислоте. С едкими кали или натром образует соответственные щелочные цианаты.

**Открытие и определение свободного циана.** Циан поглощается растворами едких щелочей, согласно реакции:



Так как свободный циан обычно встречается вместе с синильной кислотой, открытие циан-иона в растворе поглотителя вовсе не доказывает присутствие свободного циана в первоначальной смеси газов. Открытие же цианатов свидетельствует о присутствии циана. Это обычно достигается подкислением и кипячением для удаления синильной кислоты. Цианаты количественно превращаются при подкислении в аммиак (аммонийную соль), который может быть открыт и определен обычными методами. Реакция такова:



Wallis (Ann. 345, 353 [1905]) обращает внимание на тот факт, что синильная кислота количественно поглощается подкисленным азотно-кислым серебром, в то время как на циан оно не действует. Rhodes (J. Ind. Eng. Chem. 4, 652 [1912]) изучал их разделение и определил условия анализа. Он рекомендует следующие условия для открытия и определения свободного циана в присутствии синильной кислоты: для качественного определения газы пропускают через два поглотителя (пробирки с боковыми отрезками), первая содержит 10 см<sup>3</sup> 10% раствора азотно-кислого серебра, подкисленного 1 каплей 1/6 н. азотной кислоты, — вторая—10 см<sup>3</sup> 1/2 н. едкого кали. Слабый ток воздуха пропускается затем через поглотители в течение 10 минут для вытеснения растворившегося циана из растворов азотнокислого серебра. 5 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора железного купороса и 1 каплю раствора хлорного железа прибавляют теперь к раствору из пробирки со щелочью, затем через 15 минут добавляют достаточно разбавленной серной кислоты для растворения осадка гидратов закиси и окиси железа. Зеленое окрашивание или голубой осадок указывают на присутствие циана во взятой пробе газа. Этим методом можно открыть 0,3 см<sup>3</sup> циана в 10 см<sup>3</sup> синильной кислоты.

Для определения свободного циана рекомендуется четыре поглотителя; из них первые два содержат по 5 см<sup>3</sup> титрованного (1/10 н.) раствора азотнокислого серебра с одной каплей разбавленной азотной кислоты. Третья пробирка содержит 10 см<sup>3</sup> приблизительно 1/2 н. раствора свободного от хлора едкого кали, четвертая—5 см<sup>3</sup> того же раствора. После пропускания испытуемого газа и продувания воздуха в течение 30 минут содержимое двух поглотителей со щелочью переносится в стакан, куда добавляется избыток титрованного раствора азотнокислого серебра для полного осаждения цианида из раствора. После подкисления слабой азотной кислотой для растворения окиси серебра смесь фильтруют, осадок промывают, а избыток серебра в фильтрате и промывных водах определяют по Volhard'у. Синильная кислота, поглощенная в пробирках с подкисленным азотнокислым серебром, может быть при желании определена, для чего следует, отфильтровав осадок цианистого серебра, оттитровать избыток серебра в растворе.

## ГАЛОИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЦИАНА

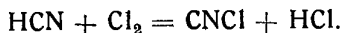
**Хлористый циан.**—Новейшие исследования в области получения отравляющих газов для военных целей обратили серьезное внимание на хлористый циан в связи с его ядовитыми и раздражающими свойствами. Обзор литературных данных по этому вопросу можно найти в статье Jennings'a и Scott'a (J. Amer. Chem. Soc. 41, 1241 [1919]).

Три следующих метода дают наиболее удовлетворительные результаты для получения хлористого циана:

а) Метод Langlois (Ann. chim. phys. III 61, 481 [1861]).— Газ готовится действием хлора на щелочной цианид. По видоизмененному способу Jennings'a и Scott'a (loc. cit) цианистый натрий слегка смачивается водой, затем прибавляется четыреххлористый углерод, служащий растворителем, и через смесь пропускается газообразный хлор до полного насыщения. Этот метод дает хорошие результаты при опытах с малым количеством материала, но довольно затруднителен при крупном масштабе работы вследствие большого количества тепла, выделяющегося при хлорировании (Price и Green, J. Soc. Chem. Ind. 39, 98 [1920]).

б) Метод Held'a (Bull. Soc. Chem. (111)—17, 287 [1897]) — Двойная цианистая соль цинка и калия,  $K_2Zn(CN)_4$ , обрабатывается хлором. Согласно Price'у и Green'у, только этот метод дает хорошие результаты.

с) Метод Berthollet (Ann. chim. phys. (1) 1, 36 [1790]). — Хлор пропускается в разбавленный раствор синильной кислоты; смесь должна сильно охлаждаться во время хлорирования; к концу хлорирования температуру повышают, и хлористый циан отгоняется. Реакция такова:



Этот метод, по мнению Price'a и Green'a, наиболее удобен для работ в большом масштабе. Sernagiotto (Giorn. Chim. Ind. Appl. 3, 153 [1921]) приходит к такому же заключению.

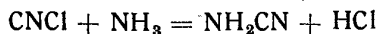
Хлористый циан в высшей степени ядовитый газ, вызывающий к тому же слезотечение. Kohn-Abrest (Ann. Fals. 8, 215 [1915]) относит его к классу раздражающих ядов. Согласно Reed'у (J. Ind. Hygiene 2, 140 [1920]), симптомы отравления хлористым цианом похожи на симптомы отравления синильной кислотой, но к ним прибавляются некоторые симптомы характерные при отравлении хлором. Тяжелое отравление, вызванное одной большой дозой простых цианидов не вызывает хронических заболеваний в противоположность отравлению хлористым цианом, при котором одна большая доза может вызвать смерть вследствие хронического заболевания.

Наиболее важные физические свойства хлористого циана следующие:

| Автор            | Журнал                   | Точка плавл.<br>С° | Точка кипения<br>С° | Уд. вес      |
|------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|--------------|
| Regnanlt         | Jahresber. 70, 74 [1863] | —7,4               | +12,66              | —            |
| Price и Green    | loc. cit.                | —8,0               | +13 неспр.          | 1,218 при 4° |
| Jennings и Scott | loc. cit.                | —5 до —6           | +13 при 748 мм      | —            |
| Nauguin и Simon  | Ann. Chim. 15, 18 [1921] | —6,5               | +12,5               | 1,222 при 0° |

Хлористый циан умеренно растворим в воде, хорошо растворим в спирте и эфире. В водных растворах он медленно гидролизуется с образованием хлористого аммония и углекислоты. В кислых растворах гидролиз возрастает с увеличением количества кислоты, в несколько часов доходя до конца в присутствии 9-н. соляной кислоты (Price и Green). Хлористый цион полностью разлагается действием едких щелочей с образованием солей хлористоводородной и циановой кислот. Реакция хлор-

ристого циана с аммиаком в эфирном растворе теоретически очень важна; при этом образуется цианамид согласно уравнению:



(Cloeys и Cannizzaro, Compt. rend. 32, 62 [1851]).

Наклонность к полимеризации, вообще столь свойственная цианистым соединениям, проявляется у хлористого циана в большой степени. В присутствии минеральных кислот, особенно в отсутствии воды, наблюдается полимеризация с образованием хлористого цианура. Эта реакция протекает быстро в присутствии больших количеств кислоты, однако реакция не так энергична, чтобы привести к взрыву (Jennings и Scott). Прекрасно очищенный хлористый циан, согласно Price'у и Green'у, может месяцами сохраняться без полимеризации, даже на прямом солнечном свете.

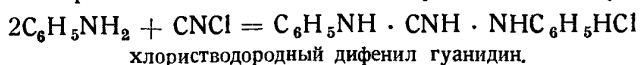
Органы здравоохранения в Соед. Штатах рекомендуют окуривать корабли, баракы и другие зараженные места и строения смесью хлористого циана и синильной кислоты. Метод очень полно описан в Public Health Reports 37, 2744 [1922] Цианистый натрий и хлорат натрия смешиваются сухими и понемногу прибавляются в сосуд, содержащий разбавленную соляную кислоту. Требования к употребляемой газовой смеси для окуривания такие, чтобы слезоточивое действие хлористого циана было настолько сильным, что заставляло бы людей покидать опасные места, прежде чем концентрация ядовитых газов станет смертельной, сводя к минимуму возможность несчастных случаев в технике окуривания. Смесь газов особенно ядовита для грызунов, летучих мышей и вредных насекомых, но в то же время не оказывает вредного действия на пищу, товары, кожу или металлы; исключение составляет никкель.

Британское министерство здравоохранения также издало меморандум об окуривании кораблей цианистым водородом (H. M. Stationery office [1928]).

Для уменьшения опасности воспламенения и в то же время для замедления скорости реакции к хлорату натрия примешивается тальк. Возможность воспламенения может быть совершенно исключена, если употребляют смесь жидкой синильной кислоты и жидкого хлористого циана; хлористый циан является в настоящее время предметом торговли.

Согласно Meifert'у и Garrison'у (U. S. Dept. of Agriculture, Bull. 893 1—16 [1920]), хлористый циан не может применяться вместо синильной кислоты для окуривания оранжерей вследствие его вредного действия на растения.

Хлористый циан имеет также широкое применение в Соединенных Штатах для получения двузамещенных гуанидинов: дифенилгуанидина и дитоллилгуанидина, двух важных катализаторов—ускорителей в резиновой промышленности. Реакция образования следующая:



**О п р е д е л е н и е.**—Иногда требуется определить хлористый циан в смеси с синильной кислотой. При исследовании газовой смеси газы могут быть поглощены разбавленным раствором едкого натра: синильная кислота образует цианистый натрий, а хлористый циан — цианово-кислый натрий и хлористый натрий. Эту смесь затем подкисляют и при

кипячении удаляют синильную кислоту, которая при желании может быть поглощена едким натром и оттитрована, как указано на стр. 50. Циановокислый натрий гидролизуетсЯ при нагревании, образуя аммонийную соль, аммиак которой может быть отогнан и поглощен титрованным раствором кислоты и затем определен. Если исследованию подлежит жидкая смесь хлористого циана и синильной кислоты, ее дестиллируют при низкой температуре, поглощая пары разбавленным раствором едкого натра. Недопустимо нейтрализовать жидкость без перегонки, так как она может содержать хлористый цианур или циануровую кислоту — продукты полимеризации хлористого циана.

Хлористый циан может быть также определен иодометрически, как это описано при бромистом циане.

**Хлористый цианур**,  $-(CN)_3Cl_3$ , плавится при  $146^\circ$  и кипит при  $190^\circ$ . Подобно хлористому циану вызывает сильное слезотечение. Он слабо растворим в воде, его водные растворы медленно разлагаются на холоду с образованием соляной и циануровой кислот. Хлористый цианур может быть также получен нагреванием роданистого калия с хлором, или действием пятихлористого фосфора на сухую циануровую кислоту.

**Бромистый циан**.—Бромистый циан может быть получен в лаборатории методами, описанными для получения хлористого циана. Чистый бромистый циан плавится при  $52^\circ$  и кипит при  $61,3^\circ$  при давлении 750 мм. Упругость пара его, согласно Baxter'у (J. Amer. Chem. Soc. 42, 1386 [1920]) равняется 119,5 мм при  $25^\circ$  и 21,2 мм при  $0^\circ$ . К реагентам и растворителям он относится подобно хлористому циану. Он полимеризуется, образуя бромистый цианур в виде белого порошка, точка плавления которого лежит выше  $300^\circ$ .

Бромистый циан некоторое время имел важное промышленное значение в связи с извлечением золота, но в настоящее время метод Sulman'a и Teed'a, при котором он употребляется, представляет главным образом исторический интерес. Несмотря на то, что бромистый циан сам по себе не оказывает растворяющего действия на драгоценные металлы, он при употреблении вместе с щелочными цианидами сильно увеличивает скорость окисления, что является весьма существенным при извлечении драгоценных металлов. Необходимость в таких растворителях почти исчезла, благодаря усовершенствованию способа цианирования особенно в виду применения очень тонкого помола при улучшенном обжиге. В настоящее время этот способ редко употребляется, применяется он только для теллурических руд в области Kalgoorlie в Австралии и в районе Kirkland Lake в Онтарио.

«Бром-циан» готовится по мере надобности. К разбавленному раствору серной кислоты прибавляются «бромные соли» — смесь бромноватокислого натрия и бромистого натрия. Раствор цианистого натрия прибавляется к бромному раствору до тех пор, пока не прореагирует весь бром. Приготовленный запасный раствор бромистого циана анализируется прибавлением иодистого калия и титрованием свободной иода гипосульфитом. При исследовании таких растворов важно установить, не имеется ли в наличии неразложившегося бромата или свободной кислоты, которые необходимо удалить перед производством анализа. Этого достигают нейтрализацией углекислым натрием и последующим подкислением уксусной кислотой, а затем уже прибавляют иодистый калий. Описание современных металлургических процессов применяю-

щих бромистый циан, и библиографию можно найти в статье Stevens'a и Blackett'a (Trans. Inst. Mining and Metall **29**, 280 [1919 — 1920]).

**Иодистый циан.** — Иодистый циан получается при действии иода на раствор щелочного цианида. Когда реакция окончена, смесь нагревается, и иодистый циан отгоняется. Твердый иодистый циан улетучивается медленно при обычной температуре. Продажный иод иногда содержит иодистый циан, который может быть открыт следующим методом (Meineke, Z. anorg. Chem. **2**, 157 — 168 [1892]): к раствору иода после подкисления одной каплей HCl прибавляется раствор гипосульфита натрия до тех пор, пока весь иод не прореагирует. Теперь в растворе цианид может быть определен в виде берлинской лазури, как описано на стр. 23.

## СИНИЛЬНАЯ КИСЛОТА И ПРОСТЫЕ ЦИАНИДЫ

**Синильная кислота.** — Простые металлические цианиды являются солями цианистоводородной кислоты, известной также под именем синильной кислоты. Согласно данным Franklin'a (J. Phys. Chem. **27**, 167 [1923]), хорошо известные реакции кислоты и ее солей можно объяснить, а новые предсказать, если рассматривать ее с трех сторон:

1. Как имидо-углеродистую кислоту, или карбиламин, имеющий структурную формулу  $\text{H} - \text{N} = \text{C}$ . Металлические цианиды надо рассматривать как соли этой кислоты;

2. Как нитрид формальдегида  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ ;

3. Как производное формальдегида или нитрил  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$ .

Свободная цианистоводородная кислота, как полагают, должна иметь формулу  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{N}$  (Usherwood, J. Chem. Soc. **121**, 1604 [1922]; см. также Enklaar, ниже). По ее склонности к полимеризации и по ее способности к алдоле-подобной конденсации, по ее реакции с бисульфитами с образованием сложных соединений, — свободная кислота обнаруживает свою аналогию с формальдегидом. По реакциям ее с водой, когда вначале образуется формамид, который, согласно системе Franklin'a, является производным кислотного характера воды и аммиака одновременно, а в конечном итоге образуется производное воды или обычная муравьиная кислота, синильная кислота обнаруживает свойства производного формальдегида или формонитрила.

В серии работ по таутомерии синильной кислоты Enklaar (Rec. trav. Chim. Pays Bas **42**, 1000 [1923]; **44**, 889 [1925]; **45**, 414 [1926]) описывает метод получения двух модификаций синильной кислоты. В них описываются ртутные метиловые соединения с различными точками плавления: метил-цианид ртути, имеющий точку плавления около 90°, и метил-изоцианид ртути с точкой плавления около 58°.

Щелочные и щелочноземельные цианиды, равно как и цианистая ртуть, хорошо растворимы в воде. Соли тяжелых металлов нерастворимы. Главные свойства этих соединений аналогичны свойствам соответствующих галоидных солей.

**Образование и нахождение в природе.** — Синильная кислота может быть получена непосредственно из элементов в пламени вольтовой дуги; лучшие выходы получаются в том случае, когда уголь и водород заменяются углеводородами. Смеси, содержащие менее чем два процента по объему ацетилен в азоте, дают количественное

превращение (Koenig и Hubbuch, Z. Elektrochem. 28, 202, [1922]). Синильная кислота также получается при взаимодействии аммиака и окиси углерода в присутствии катализатора при температуре между 400° и 500°. Метиламин образует синильную кислоту и водород при нагревании его приблизительно до 1000°; эта реакция используется в промышленности для получения цианидов при сухой перегонке барды или свеклосахарных остатков.

Синильная кислота в природе встречается в связанном состоянии в виде синеродистых глюкозидов. Эти соединения выделяют синильную кислоту после смерти растения вследствие гидролитического действия фермента. Лавровишня — всем известное циан-содержащее растение, имеющее около 0,2% синильной кислоты. Rosenthaler (Schweiz. Apoth. Ztg. 59, 10, 22 [1921]), изучал распределение глюкозида в различных частях растения в различные времена года. Он нашел, что содержание синильной кислоты в растении уменьшается к концу каждого времени года, и кроме того он сделал интересное наблюдение показавшее, что каждый последующий лист на ветке показывает разное количество синильной кислоты, количество которой возрастает в среднем от 0,14% у начала до 0,45% у конца ветви.

Другие растения, содержащие значительные количества синильной кислоты, — это горький миндаль (0,15% HCN), дикая вишня (0,03%), льняное семя (0,03%) и рангунские бобы (0,025%). Суданская трава иногда вызывает отравление скота в Южной Африке, подобные явления наблюдались и с обычным сорго. Небольшие количества синильной кислоты могут быть найдены у очень большого числа растений; действительно, ее громадное распространение может быть объяснено тем, что синильная кислота является одним из промежуточных продуктов при синтезе протеинов в растениях. Treub (Annales du Jard. botan. de Buitenzorg. 13, 1 [1896]) высказывает гипотезу, что синильная кислота является первым продуктом ассимиляции азота. Согласно этой теории, повидимому возможно открыть синильную кислоту или ее следы во всех растениях. Rosenthaler (Biochem. Z. 134, 215 [1922]) предпринял проверку гипотезы Treub'a и обследовал 88 растений путем особого чувствительного метода. Следы синильной кислоты были открыты у 56 из 88 обследованных растений.

Lehmann и Gundermann (Arch. Hyg. 76, 98 [1912]) открыли синильную кислоту в табачном дыме. Количество в различных сортах сигар варьирует от 0,02% до 0,04%. Таким образом количество синильной кислоты, полученное при курении крепкой сигары, достигает 2 — 4 мг. Содержание синильной кислоты в дыме при среднем курении составляет 0,1 мг на литр.

Амигдалин, глюкозид синильной кислоты, разлагается ферментом, почти всегда ему сопутствующим, или при кипячении с разбавленной кислотой, образуя синильную кислоту, бензальдегид и глюкозу.

Синильная кислота, входящая в состав некоторых медицинских препаратов, получается из амигдалина. Примерами таких препаратов являются, масло горьких миндалей, содержащее от 2 до 4% HCN, и лавровишневая вода, имеющая 0,17% HCN.

**Производство.** — Синильная кислота в промышленности получается главным образом при действии серной кислоты на цианистые натрий или кальций. Pelton и Schwarz (Chem. Met. Eng. 20, 165 [1919])

описывают опытную установку для получения синильной кислоты из цианистого натрия в полувальдовском масштабе. Они указывают выход в 73% от взятого цианистого натрия в пересчете на жидкую синильную кислоту 90—95% чистоты. Промышленные установки, работающие в крупном масштабе, дают более высокие выходы, чем выше указано, и дают кислоту с содержанием не менее, чем 97% синильной кислоты.

С в о й с т в а. — Наиболее позднее изучение физических свойств синильной кислоты было произведено Perry и Porter'ом (J. Amer. Chem. Soc. 48, 299 [1926]). Упругость пара твердой и жидкой синильной кислоты приводится в следующей таблице:

| Температура °C | Давление в мм (испр.)  |                          | $(P_o - P_c)$ |
|----------------|------------------------|--------------------------|---------------|
|                | Найденное<br>( $P_o$ ) | Вычисленное<br>( $P_c$ ) |               |
| Т в е р д а я  |                        |                          |               |
| —29,40         | 50,24                  | 48,66                    | +1,58         |
| —19,70         | 95,49                  | 95,49                    | 0,00          |
| —15,15         | 128,75                 | 128,75                   | 0,00          |
| Ж и д к а я    |                        |                          |               |
| — 8,02         | 183,08                 | 183,26                   | — 0,18        |
| 0,00           | 264,39                 | 265,42                   | — 1,03        |
| 3,01           | 303,71                 | 303,42                   | + 0,29        |
| 6,83           | 359,11                 | 357,84                   | + 1,27        |
| 12,20          | 448,93                 | 448,20                   | 0,73          |
| 16,67          | 538,35                 | 537,14                   | 1,21          |
| 21,43          | 647,87                 | 647,17                   | 0,70          |
| 24,57          | 729,04                 | 729,65                   | — 0,61        |
| 25,57          | 757,27                 | 757,78                   | — 0,51        |
| 27,32          | 807,88                 | 808,90                   | — 1,02        |

Следующее уравнение выводится для упругости пара твердой синильной кислоты:

$$\log_{10} P_{mm} = 9,33902 - (1864,8/T)$$

и для жидкой

$$\log_{10} P_{mm} = 7,744603 - (1453,063/T).$$

Скрытая теплота испарения и возгонки, подсчитанная при помощи уравнения Клапейрона, равна 246,84 кал. на грамм при нормальной температуре и 316,13 кал. на грамм для твердой. Тройная точка была найдена при — 14,86° и 131,16 мм. Вычитанием скрытой теплоты испарения жидкой синильной кислоты в тройной точке из скрытой теплоты возгонки была получена для скрытой теплоты плавления в тройной точке величина 69,29 кал. на грамм.

Благодаря значительной теплоте испарения температура жидкой синильной кислоты быстро понижается при самопроизвольном испарении; она может быть превращена в твердую пропусканием тока воздуха над ее поверхностью.

При производстве и продаже жидкой синильной кислоты ее удельный вес служит мерилем ее чистоты. Промышленное получение синильной кислоты достигло наивысшего развития в Южной Калифорнии, где таблицы удельных весов, разработанные Gray'ем и Hulbirt'ом (Bull. 308,