

bei 130° wasserfrei, schmilzt dann bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, ferner Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di- und tri-äthylester**; sodann **Acetylcitronensäureester**, $C_3H_4(O \cdot C_2H_3O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; **Amide** der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

Anhang. C. Fünfwerthige dreibasische Säuren sind **Desoxal-säure**, $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, und **Oxycitronensäure**, $C_6H_8O_8$ (letztere im Rübensaft vorhanden).

D. Vier- und höher-basische Säuren kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, manche in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Bei einigen treten Stereoisomerien auf; s. B. 15, 1109; 17, 2781; 27, 1114; A. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 260 und 261.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2 , ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, NCH , eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht. — Die Cyangruppe vermag mit

Uebersicht über die Cyanverbindungen und einige verwandte Kohlensäurederivate.

Beziehung zur Kohlensäure etc. (s. S. 278)	Stammverbindungen		
		normale Form	isomere Form
Nitril der Oxalsäure	Cyan	C_2N_2	—
Nitril der Ameisensäure	Cyanwasserstoff Alkoholderivate: a) Nitrile b) Isonitrile	$N \equiv C \cdot H$	—
		$CH_3-C \equiv N$ — $CH_3-N \equiv C$	— — —
	Chlor-, Brom-, Jodcyan	$N \equiv C \cdot Cl$	—
$CO_2H_2 + NH_3 - 2H_2O$ (einseltiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 278)	Cyanursäure Alkoholderivate: a) (fehlen) b) Isocyanate	$N \equiv C-OH$	—
		$(N \equiv C-O \cdot CH_3)$ — $O=C=N \cdot CH_3$	— — —
	Sulfocyanursäure Alkoholderivate: a) Rhodanäther b) Senföle	$N \equiv C-SH$ — $N \equiv C-S \cdot C_2H_5$	— — $S=C=N \cdot C_2H_5$
$CO_2H_2 + 2NH_3 - 3H_2O$ (Nitril und Amid ev. Carbodiimid, s. S. 278)	Cyanamid Alkylirt: a) Alkylcyanamide b) Carbodiimide	$N \equiv C-NH_2$	—
		$N \equiv C-NH \cdot CH_3$ — $HN=C=N \cdot R^1$	— — —
$CO_2H_2 + NH_3 - H_2O$ (Amidsäure)	Carbaminsäure	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_2H_2 + 2NH_3 - 2H_2O$ (Carbamid)	Harnstoff	$CO(NH_2)_2$	—
	Thioharnstoff Alkylirt: a) Alkylthioharnstoffe b) Imidothiocarbamidverbindungen	$CS(NH_2)_2$ — CSN_2H_4R — $C(NH)(NH_2)SR$	— — — —
$CO_2H_2 + 3NH_3 - 3H_2O$ (Amidin)	Guanidin	$C(NH)(NH_2)_2$	—

1) R = Alkoholradical.

Polymere Verbindungen		
	normale Form	isomere Form
Paracyan	$(CN)_x$	—
Tricyanwasserstoff* Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(CNH)_x$ — $(CN)_3 \cdot (C_2H_5)_3$	— — —
Cyanurchlorid etc.	$(CN)_3Cl_3$	—
Cyanursäure Alkoholderivate: a) Cyanurate b) Isocyanurate	$(CN)_3 \cdot (OH)_3$ — $(CN)_3 \cdot (OC_2H_5)_3$	— — $(CO)_3 \cdot (NC_2H_5)_3$
	Sulfocyanursäure Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(CN)_3 \cdot (SH)_3$ — $(CN)_3 \cdot (SC_2H_5)_3$
Dicyandiamid Melamin Alkoholderivate: a) Alkylmelamine b) Alkylisomelamine	$C_2N_4H_4$ $(CN)_2 \cdot (NH_2)_2$ — $(CN)_3 \cdot (NH_2)_3$	— — — $(C:NH)_2(NC_2H_5)_2$
	Polymere existiren nicht.	

den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulfhydryl (SH), Amid u. s. w. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien grosses Interesse beanspruchen.

Ferner existiren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modificationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existirenden Cyanverbindungen eine sehr grosse.

Bildung. 1. Kohlenstoff und Stickstoff vermögen sich direct mit einander nur zu verbinden, wenn man sie in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, z. B. Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet, wobei Cyankalium entsteht (besonders unter hohem Drucke).

2. Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $\text{NH}_4 \cdot \text{CN}$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff in *statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut u. s. w.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen electrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, sowie bei Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff.

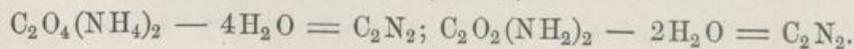
Weitere Bildungsweisen s. u.

Ausgangspunkt zur Darstellung der meisten Cyanverbindungen ist das Ferrocyankalium, welches im Grossen dargestellt wird und vor dem Cyankalium den grossen Vorzug der Luftbeständigkeit und Nichtgiftigkeit besitzt.

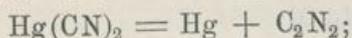
A. Cyan und Cyanwasserstoff.

Cyan, C_2N_2 . Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. Vorkommen: in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittelst Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaction, dem Oxamid (S. 243):



2. Durch Glühen von Silbercyanid, AgCN , oder von Quecksilbercyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$ (Darstellungsmethode):



ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spec. Gew. 1,8. Relativ leicht condensirbar. S.-P. des flüssigen Cyans -21° . Sm.-P. -34° . Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $\frac{1}{4}$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure“), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung secundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium und löst sich in Kalilauge zu Cyankalium und cyansaurem Kali. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide Flaveanwasserstoff, $\text{NC}-\text{CS}.\text{NH}_2$, und Rubeanwasserstoff, $\text{CS}(\text{NH}_2)-\text{CS}(\text{NH}_2)$.

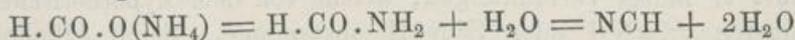
Polymer mit dem Cyan ist das **Paracyan** $(\text{CN})_x$, vielleicht $(\text{C}_3\text{N}_3)_2$, gleich „*Dicyanur*“; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenproduct entsteht und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, *Blausäure*, NCH . Entdeckt 1782 von *Scheele*; näher untersucht von *Gay-Lussac*. *Bildung*. 1. Aus Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure:



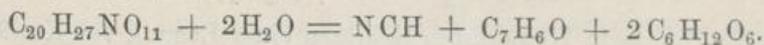
Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um zu (gegen verdünnte Säure beständigem) Ferrokalium-Ferrocyanid, $\text{FeK}_2(\text{FeCy}_6)$ (s. S. 266), so dass nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von concentrirter statt verdünnter Schwefelsäure entsteht statt Cyanwasserstoff Kohlenoxyd.

2. Aus ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:



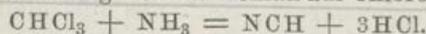
Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluss des „Emulsins“ (s. d.), neben Bittermandelöl, C_7H_6O , und Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$:



Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässrige Lösung (als aqua amygdalarum amararum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:



5. Bei der Oxydation vieler organischer Substanzen durch Salpetersäure.

Andere Synthesen s. S. 262.

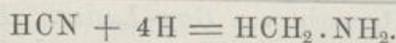
Darstellung: aus Blutlaugensalz. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

Farblose, bei -15° erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt $26,5^\circ$ und dem Spec. Gew. 0,70, welche eigenthümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser etc. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande lässt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren wird die wässrige Lösung haltbarer.

Mit nascirendem Wasserstoff entsteht Methylamin:



Mit Chlorwasserstoff bildet Blausäure das krystallinische Product $HCN + HCl$, welches als Imidchlorid (S. 192) der Ameisensäure, $H-C \equiv NH$, erscheint. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Der Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure; der schwach acidificirenden Natur des Cyanradicals entsprechend, werden seine Salze schon durch Kohlensäure zerlegt.

Seine *Constitutionsformel* $N \equiv C-H$ folgt aus seiner Beziehung zur Ameisensäure und zum Chloroform. Bei einigen Reactionen liefert er indess Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $=C=NH$ oder $C \equiv N-H$ abstammen. Seine Alkohol-derivate existiren in je zwei isomeren Modificationen (Nitrile und

Isonit
 $C \equiv N$
Cyan

mit üb
kocht
verdan
nimmt
Färbu

stimmt
schiefv
wieder
(B. 25)

Man
Cyans
cyana

und F
A

Alkoh
Wird
zieht
salze;
unter

C
auch a

Wasse

C

Chlors

I
Cyank

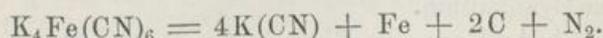
Isonitrile), die von den beiden Atomgruppierungen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ und $\text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$ sich ableiten. (Siehe Tabelle S. 260, und Anhang zur Cyangruppe, S. 275); ferner A. 270, 328; 287, 265.

Nachweis der Blausäure: a) Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisenoxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner Blau entsteht. b) Man verdampft die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid: ev. blutrothe Färbung von Sulfoeyanisen (s. u.).

Polymer: **Tricyanwasserstoff**, $(\text{NCH})_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus Blausäure durch Polymerisation. Weisse, schiefwinkelige Krystalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Moleculargrösse wahrscheinlich $(\text{NCH})_3$ (B. 25, 538). Derivate scheinen die sog. *Tricyanide* zu sein (B. 25, 2263).

Cyankalium, KCN. *Bildung* siehe S. 262. *Darstellung*:

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:



Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Theiles des Cyans zu hindern, Pottasche fügen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Product (*Liebig'sches Cyankalium*).

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Kalihydrat und Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird schon an der Luft durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. u.).

Cyanammonium, $\text{CN} \cdot \text{NH}_4$. Weisse, zerfliessliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, electriche Entladung.

Cyanquecksilber, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Aeusserst giftig.

Cyansilber, $\text{Ag}(\text{CN})$. Weisser, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

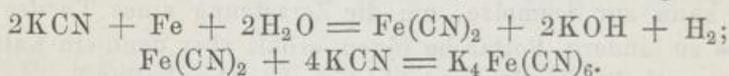
Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei

Classen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $\text{KCN} + \text{AgCN}$; $2\text{KCN} + \text{Ni}(\text{CN})_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigenthümlicher Säuren*. Hierher gehören besonders Ferrocyankalium, K_4FeCy_6 (gleich $4\text{KCyan} + \text{FeCy}_2$), und Ferricyankalium, K_3FeCy_6 (gleich $3\text{KCyan} + \text{FeCy}_3$), aus denen man durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium umsetzt.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$.
Bildung. 1. Beim Kochen von Eisenvitriollösung mit überschüssigem Cyankalium.

2. Durch Auflösen von Eisen in Cyankaliumlösung:



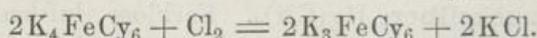
In der Technik schmilzt man stickstoffhaltige organische Körper mit Pottasche unter Zusatz von Eisen.

Citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Durch conc. Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure**, H_4FeCy_6 , in weissen zersetzlichen Nadeln abgeschieden. Verhalten gegen Schwefelsäure s. S. 263.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag von **Ferrocyankupfer**, $\text{Cu}_2(\text{FeCy}_6)$, *Hatchett's Braun*; mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen charakteristische Niederschläge (s. u.).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6 , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium:

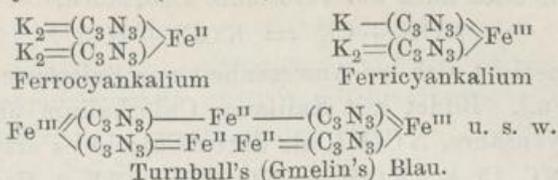


Dunkelrothe, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel.

Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure**, H_3FeCy_6 , bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Ueber die *Constitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die

Annahme, dass in ihnen das dreiwertige Radical $(C_3N_3)^{III}$, „Tri-
cyan“, der Cyanursäure (s. S. 270) enthalten sei:

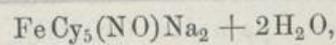


Ferro- und Ferricyanide des Eisens.

	Ferrocyanide	Ferricyanide
Ferro- salze	<i>Kaliumferro-ferricyanid</i> , $K_2Fe^{II}(FeCy_6)^{IV}$, aus $FeSO_4$ + K_4FeCy_6 ; weiss, an der Luft schnell blau, durch Uebergang in	<i>Turnbull's Blau</i> $Fe_3^{II}(FeCy_6)^{III}$, aus $FeSO_4$ + K_3FeCy_6 .
Ferri- salze	<i>Kaliumferri-ferricyanid</i> , $KFe^{III}(FeCy_6)$, s. u. <i>Unlösliches Berliner Blau</i> (<i>Williamson's Blau</i>), $Fe_4^{III}(FeCy_6)_3$, aus $FeCl_3 + K_4FeCy_6$; blaues kupferglänzendes Pulver.	($FeCl_3 + K_3FeCy_6$ geben keinen Niederschlag, nur braune Färbung.) $KFe^{III}(FeCy_6)^{IV} =$ <i>wasserlösliches Berliner Blau</i> , aus Ferri- oder Ferrosalzen durch überschüssiges Ferro- resp. Ferricyankalium.

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Dies-
bach* zuerst beobachtet.

Durch Oxydation von Ferrocyankalium mittelst Salpetersäure
entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure, deren Natriumsalz,

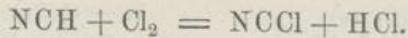


rothe wasserlösliche Prismen bildet und ein werthvolles Reagens
auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer
Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung giebt.

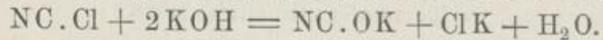
B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, $NC.Cl$ (*Berthollet*). Farbloses Gas, conden-
sirbar, S.-P. + 15,5°, in Wasser etwas löslich, von furchtbar

stechendem Geruch; entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanmetalle oder auch auf verdünnte Blausäure:



Polymerisirt sich bei Anwesenheit von Salzsäure zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, NCOH , als deren Chlorid es erscheint:



Bromcyan, NCBr . Ganz analog. Durchsichtige Prismen.

Jodcyan, NCJ . Schöne, weisse, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: **Cyanurchlorid**, *Trichlorcyan*, $(\text{NC})_3\text{Cl}_3$. Erhalten aus Chloreyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weisse Krystalle, Schmelzpunkt 145° , Siedepunkt 190° , von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(\text{NC})_3 \cdot (\text{OH})_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreiwertige Radical $(\text{NC})_3^{\text{III}} = \text{Tricyan}$ (s. Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstromen entsteht Cyanursäure (S. 270). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung condensirt, so erhält man die

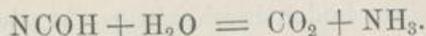
Cyansäure, NCOH , als leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 = 3\text{NCOH}$). Sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Aufkochen in eine weisse, porcellanartige Masse, das polymere Cyamelid $(\text{CONH})_x$. Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder rückwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, NCOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird dargestellt durch Oxydation von Cyankalium in wässriger Lösung (mittels Permanganat, A. 259, 377, oder Bichromat, B. 26, 2438) oder durch Schmelzen mit Blei- oder Mangansuperoxyd (auch von Ferrocyanalkalium) ($\text{NCK} + \text{O} = \text{NCOK}$). Weisse, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Mit Hydrazinsulfat entsteht Hydrazodicarbonamid, s. S. 286.

Cyansaures Ammoniak, $\text{NCO}(\text{NH}_4)$, bildet eine weisse krystallinische Masse und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsproducte Kohlensäure und Ammoniak:

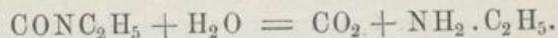


Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansäure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskrystallisirt.

Von der Cyansäure können sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei isomere Classen von *Alkoholderivaten* ableiten: die *normalen* Verbindungen $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{OR}$ und die *Isoverbindungen* $\text{O}=\text{C}=\text{NR}$.

I. Destillirt man cyansaures Kali mit Aethyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, „gewöhnlicher *Cyansäureäther*“, $\text{CO}\cdot\text{NC}_2\text{H}_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60° siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Säuren unter Aethylaminbildung:



Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen complicirtere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkömmlinge des Harnstoffs (S. 281), durch Alkohol solche der Carbamidsäure (S. 279).

Constitution. Die Bildung von Aethylamin beweist, dass der Stickstoff des Cyansäureäthers mit dem Alkoholradical direct in Bindung steht, so dass seine Constitution die folgende ist: $\text{O}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $\text{N}\equiv\text{C}-\text{OH}$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chloreyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $\text{N}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{K}$.

II. *Normale Cyansäureäther* sind nicht bekannt; ein Product aus Natriumalkoholat und Chloreyan ist irrthümlich früher als *Cyanätholin*, $\text{CN}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, betrachtet worden.

Polymer: Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3 = (NC)_3(OH)_3$ (Scheele). Die S. 268 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass dieser aus den Bestandtheilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so dass durch Abspaltung des letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisirt.

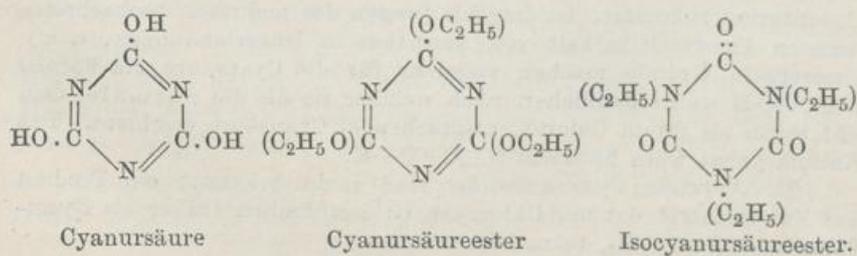
Die Cyanursäure bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige, verwitternde Prismen (+ 2 H₂O), welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 268).

Von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab:

1. Normale *Cyanursäureester*, z. B. $N_3C_3(OC_2H_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. *Isocyanursäureester*, *Tricarbimidäther*, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher häufig statt jener, so bei der Destillation von cyanursäurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyanursäureäthern durch Polymerisation. — Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Aethylamin.

Die *Constitution* der Cyanursäure ergibt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(NC)_3 \cdot (OH)_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das Radical *Tricyan*, $(CN)_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt an einander zu einem „geschlossenen Ring“ gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig“ mit einander verbundenen CO- und NH-gruppen besteht (vergl. A. W. Hofmann, B. 18, 2755; vgl. B. 18, 3261, und Benzolderivate):



Ausser Cyanursäure und Cyamelid (S. 268) existiren noch andere *Polymere* der Cyansäure (vergl. z. B. J. pr. Chem. 32, 461).

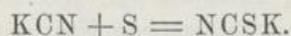
Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer **Diisocyansäure**, $(CO)_2 \cdot (NH)_2$, bekannt (B. 18, 764).

D. Sulfocyansäure und Derivate.

Sulfocyansäure, *Rhodanwasserstoffsäure*, *Thiocyansäure*, $NC \cdot SH$, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdünnter wässriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt zu einem gelben amorphen Körper. In concentrirter wässriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

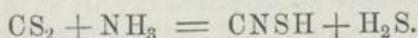
Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$ (gelbe Krystalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, $NCSK$. — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:



Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfliessliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heissem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $NCS(NH_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, concentrirtem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):



Als Zwischenproducte entstehen dithiocarbamidsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 284).

Farblose, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140° theilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

Fällt aus Silbersalzen **sulfocyansaures Silber** (weiss) und wird daher zum Titiren des Silbers benutzt (Indicator: Ferrisulfat). Giebt mit Eisenoxysalzen eine dunkelblutrothe Färbung

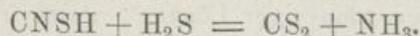
von **Kaliumferrisulfocyanat**, $2\text{Fe}(\text{CNS})_3 + 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$.
(Höchst empfindlich.)

Mercurirhodanat, $\text{Hg}(\text{NCS})_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrössert (Pharaoschlangen).

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:



Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:



Als Sulfanhydrid der Sulfocyanssäure ist zu betrachten das **Cyan-sulfid**, $(\text{CN})_2\text{S}$, welches aus Jodcyan und sulfocyan-saurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

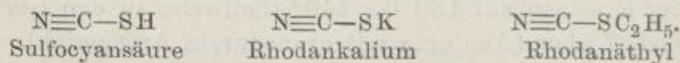
Von der Sulfocyanssäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocyanssäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocyanäthyl, *Rhodanäthyl*, $\text{NC} \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$, wird 1) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide gewonnen. Farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradical mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydirt zu Aethylsulfosäure.

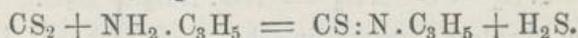
Aus der Bildungsweise 2) und den Reactionen der Sulfocyanester geht hervor, dass der Schwefel in ihnen an das Alkoholradical gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Constitutionsformeln*:



Sulfocyan-säureallylester, $\text{CN} \cdot \text{SC}_3\text{H}_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destilliren in das isomere Senföl (s. f. S.).

II. Isomer mit den Sulfoeyansäureestern sind die *Senföle*.

Allylsenfö (*gewöhnliches Senfö*), $SC:N.C_3H_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (*Sinapis nigra*) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Entsteht bei der Destillation des Allylsulfoeyanats aus diesem durch Umlagerung; ferner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primäre Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:



Die Reaction erfolgt nicht direct im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbamidsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senfö übergeht (siehe Dithiocarbamidsäure, S. 283).

Dem Allylsenfö sind sehr ähnlich **Aethylsenfö**, $C_2H_5N.CS$ (S.-P. 134°). **Methylsenfö**, CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°), **N.-Propylsenfö**, S.-P. 153° etc., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senfö entstehen auch durch Destillation alkylirter Thioharnstoffe (S. 285) mit syrupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. 15, 985) oder mit concentrirter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senfö unter Rückbildung des primären Amins, aus dem sie dargestellt werden:



Mit den Thioharnstoffen (S. 285) hängen sie durch verschiedene Reactionen zusammen, desgleichen mit den Cyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Constitution* der Senfö folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Constitutionsformel des Methylsenfö $S=C=N-CH_3$ etc. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekannte Isosulfoeyansäure, $SC=NH$, zu Grunde.

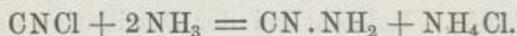
Polymer: Sulfoeyanursäure, $(C_3N_3)(SH)_3$. Gelbes Pulver, dreibasisch; das primäre Natriumsalz krystallisirt. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus die Constitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfoeyanmethyls beim Erhitzen auf 180°, neben Methylsenfö (Umlagerung). (*Hofmann*, B. 18, 2196; *Klason*, B. 19, Ref. 136.)

Auch polymere Senfö sind bekannt (*Hofmann*, B. 25, 876).

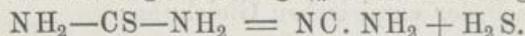
E. Cyanamid und Derivate.

Cyanamid, NC.NH₂ (Bineau). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:



2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff in wässriger Lösung („Entschwefelung“):



Es ist eine farblose, krystallinische, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40°. Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. u.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixirt es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff [$\text{CN}(\text{NH}_2) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}(\text{NH}_2)_2$], und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit gewissen Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S. 286).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet krystallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so giebt es ein Natriumsalz, CN.NHNa, ein Blei-, ein Silbersalz etc. Letzteres hat die Formel CN₂Ag₂ und bildet ein gelbes Pulver.

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei *isomere* Arten von *Alkoholderivaten* ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

I. **Methyl-, Aethyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- etc. -sulfoharnstoff. **Diäthylcyanamid**, CN₂(C₂H₅)₂, wird durch Behandlung von Cyanamidsilber mit Jodäthyl erhalten. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Constitution* N≡C—N(C₂H₅)₂; hieraus folgt für das Cyanamid mit grosser Wahrscheinlichkeit die dem Namen entsprechende Formel N≡C—NH₂.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, NH=C=NH, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. *Carbodiphenylimid*, CN₂(C₆H₅)₂. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

Polymere. **Dicyandiamid, Param**, C₂N₄H₄ (s. o.), krystallisiert in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich

die Constitution $\text{N}\equiv\text{C}-\text{NH}-\text{C}\begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{matrix}$ (B. 26, 1583). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam**, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, *Cyanuramid*, $\text{C}_3\text{N}_6\text{H}_6$ (*Liebig* 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Aether unlösliche Octaëder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird successive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin**, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2\text{OH}$, **Ammelid**, $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)(\text{OH})_2$, und schliesslich Cyanursäure, $(\text{CN})_3(\text{OH})_3$. Melamin hat daher die Constitution $(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_3$; B. 25, 538. Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylirte Melamine*; und zu diesen existirt wieder eine isomere Classe von Verbindungen, welche das hypothetische „**Isomelamin**“, $[\text{C}(\text{NH})]_3(\text{NH})_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsproducte der Alkyl-Cyanamide.

Näheres: *A. W. Hofmann*, B. 18, 2755, 3217; *Rathke*, B. 20, 1056.

Das **Melam** ist ein Imid des Melamins, entsprechend der Formel $[(\text{CN})_3(\text{NH}_2)_2]_2\text{NH}$, und geht durch Ammoniak in Melamin über.

F. Anhang. Die Isomerien in der Cyangruppe.

Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure, der Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen Polymeren jedesmal zwei Classen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsproducte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen („*Normale*“ und „*Pseudo*“-*Form*, *Ad. Baeyer*), von denen aber stets nur eine in freier Form bekannt ist, die normale Verbindung (s. *Hofmann* l. c., vgl. hierzu *Klason*, B. 20, R. 317), so dass die isomeren Formen wahrscheinlich einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentiren, und bei Versuchen zur Darstellung daher sich gleich in die andere, stabile, Form umlagern. (Vgl. den Abschnitt über Tautomerie, S. 233.) Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden hier meist beide Arten der Atomgruppierung existenzfähig, wengleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäss erhält man aus cyansaurem Kali direct statt des nor-

malen den Iso-Cyansäureester; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenföhl um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureester erhalten u. s. f.

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und NaHCO_3 . Das den Salzen zu Grunde liegende Hydrat, CO_2H_2 , gleich $\text{O}=\text{C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$, ist unbekannt, dürfte aber in der wässrigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxysäure, $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3$, also der Glycolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, dass die Carbonylgruppe ihren acidificirenden Charakter gleichmässig über beide Hydroxyle erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 140 etc. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxysulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_4$, je zwei Arten existiren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähnlich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbamidsäureäthylester, $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$, analog Oxamäthan (S. 243).

Uebersicht:

Neutrale Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ Kohlensäure- äthylester	COCl_2 Chlorkohlenoxyd	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{H} \cdot \text{O}$ Aethylkohlen- säure	$\text{CO}(\text{Cl})(\text{OH})$ Chlorkohlensäure	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OH})$ Carbamidsäure
Gemischte Derivate		$\text{CO}(\text{Cl})(\text{OC}_2\text{H}_5)$ Chlorkohlen- säureäthylester	$\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ Urethan