

Vierter Abschnitt.

Haloidradicale.

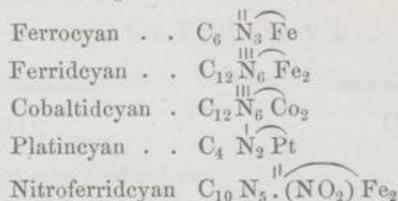
Der Hauptrepräsentant dieser Radicale ist das Cyan C_2N , welches in seinem ganzen Verhalten die Salzbildner: Chlor, Brom und Jod so vollständig nachahmt, dass es von vielen Chemikern in der anorganischen Chemie bei diesen abgehandelt wird. Die Eigenschaften, die wir im ersten Theile dieses Werkes S. 234 als den Salzbildnern zukommend hervorgehoben haben, kommen in der That alle auch dem Cyan zu. Es verbindet sich mit Metallen direct zu Cyanmetallen, die sich ganz wie Haloidsalze verhalten, und von denen einige sogar mit den Chlor-, Brom- und Jodmetallen isomorph sind, es vereinigt sich mit Wasserstoff zu einer Wasserstoffsäure, die vollkommen den Charakter der Wasserstoffsäuren zeigt, und es sind in dieser Säure: der Blausäure, ähnlich wie in der Salzsäure gleiche Volumina Cyan und Wasserstoff ohne Verdichtung vereinigt.

Worin sich das Cyan, abgesehen von seiner Zusammensetzung, von den Salzbildnern unterscheidet, ist seine Neigung, unter gewissen Bedingungen mit Metallen metallhaltige eigenthümliche Radicale zu bilden, deren Verbindungsverhältnisse bis zu einem gewissen Punkte zwar denen des Cyans gleichen, in anderen Beziehungen aber wesentlich davon abweichen, — und die ausserordentlich leichte Zersetzbarkeit vieler seiner Verbindungen.

Wir handeln hier die folgenden Radicale und ihre Verbindungen ab:

Cyan	$C_2^I N$
Bicyan	$C_4^{II} N_2$
Tricyan	$C_6^{III} N_3$
Mellan	$C_{18}^{III} N_{13}$

Ferner die metallhaltigen Radicale:



Alle diese Radicale unterscheiden sich von den bis nun abgehandelten dadurch, dass sie keinen Wasserstoff und keinen Sauerstoff, wohl aber Stickstoff enthalten, sie sind Kohlenstickstoffradicale; in dieser Zusammensetzung ist es begründet, dass ihre Verbindungen bei gewissen Veranlassungen mehr oder weniger leicht in Carbonylverbindungen und Ammoniak sich umsetzen, ja dass man, wie dies weiter unten näher erläutert wird, einige ihrer Verbindungen, wenn man gewisse Reactionen vorzugsweise im Auge hat, als Ammoniakderivate des Carbonyls auffassen kann, während andere als sogenannte Nitrile erscheinen.

C y a n.

Symb. Cy.

Nach der Radicaltheorie:

$\text{C}_2\text{N} = 1$ Atom
in Verbindungen

Nach der Typentheorie:

$\overset{\text{I}}{\text{C}_2\text{N}}$ 2 Atome zu einem
 $\overset{\text{I}}{\text{C}_2\text{N}}$ Molekül vereinigt.

Freies Cyan.

Cyan.

Eigen-
schaften.

Das Cyan, ein einatomiges Radical, ist im isolirten Zustande bekannt. Seine Eigenschaften sind folgende:

Farbloses coërcibeles Gas von 1,806 specif. Gew. und eigenthümlichem, stechendem, an Blausäure erinnerndem Geruch. Bei einem Drucke von nahezu 3 Atmosphären wird es zu einer wasserhellen dünnen Flüssigkeit verdichtet, welche bei -35°C . eisähnlich erstarrt. Das Gas ist brennbar, und verbrennt angezündet mit schöner purpurfarbener Flamme unter Freiwerden des Stickstoffs zu Kohlensäure. In Wasser und Alkohol ist es löslich, in besonders reichlicher Menge in Letzterem, der sein 22faches Volumen Cyangas absorhirt. In Lösung zersetzt sich dasselbe aber allmählich unter Bildung mehrerer Producte, worunter Harnstoff. Diese Zersetzung erfolgt unter Bethheiligung der Elemente des Wassers, welche sich mit dem Cyan vereinigen.

Syntheti-
sche Bil-
dungswei-
sen des
Cyans.

Bildung. Das Cyan kann nicht auf directem Wege aus Kohlenstoff und Stickstoff erzeugt werden, und der Ausgangspunkt für seine Darstellung sind stets gewisse Cyanmetalle. Diese aber bilden sich auf mehrfache Weise:

- 1) Wenn stickstoffhaltige organische Stoffe bei Gegenwart von Alkalien geglüht werden; in diesem Falle vereinigt sich der Kohlenstoff der organischen Substanz mit dem Stickstoff derselben zu Cyan, welches an das Alkalimetall tritt und damit ein Cyanmetall bildet.
- 2) Wenn man Stickstoffgas über ein zum Glühen erhitztes Gemenge von Kohle und kohlenurem Kali leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkali's die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff, und es wird Cyankalium gebildet.
- 3) Man erhält Cyankalium, wenn man Stickstoffgas und Kohlensäuregas gleichzeitig über erhitztes Kalium leitet.
- 4) Ebenso, wenn ein Gemenge von Ammoniak- und Kohlensäuregas über erhitztes Kalium geleitet wird, oder stickstoffhaltige organische Substanzen mit Kalium geglüht werden.

Bei allen diesen Bildungsweisen kommt es darauf an, Kohlenstoff und Stickstoff *in statu nascenti* zu vereinigen, und zwar bei Gegenwart eines Metalles, welches sich mit dem Cyan zu einem nichtflüchtigen Cyanmetall vereinigen kann.

Diese Bildungsweisen des Cyans sind synthetische, als Product der Zersetzung organischer Verbindungen treten aber Cyan und Cyanverbindungen vielfach auf, so bei der Oxydation vieler organischer Verbindungen, auch stickstoffreicher durch Salpetersäure, bei der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks und anderer Basen, bei der Gährung des Amygdalins u. s. w.

Darstellung. Die bequemste Weise, das Cyangas darzustellen, ist eine der Darstellung des Sauerstoffgases aus Quecksilberoxyd (vgl. Bd. I, S. 82) vollkommen analoge. Man erhitzt nämlich Quecksilbercyanid, welches dabei in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfällt. Letzteres muss über Quecksilber aufgefangen werden. Zur Darstellung des Cyans kann auch derselbe Apparat dienen, den man zur Darstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd anzuwenden pflegt. Bei der Darstellung des Cyans bleibt in der Retorte ein brauner pulverförmiger Körper zurück, der dieselbe Zusammensetzung besitzt wie das Cyan selbst. Erhitzt man ihn, so geht er wirklich in Cyangas über. Man hat ihn Paracyan genannt.

Darstellung.

Paracyan.

Verbindungen des Cyans.

Das Cyan ist ein einatomiges Radical, dessen Verbindungen sich denen der übrigen Salzbildner: Chlor, Brom und Jod, vielfach analog verhalten. Wir werden daher die Cyanverbindungen auch in ähnlicher Ordnung abhandeln, wie wir die der Salzbildner abgehandelt haben.

Verbindungen des Cyans.

Cyan und Wasserstoff.

So wie das Chlor verbindet sich auch das Cyan nur in einem einzigen Verhältniss mit Wasserstoff zu gleichen Aequivalenten zu einer Wasserstoffsäure, zur Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure.

Cyanwasserstoff-
säure.

Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffsäure.

Syn. Blausäure, *Acidum hydrocyanicum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie.



Eigen-
schaften
der wasser-
freien
Blausäure.

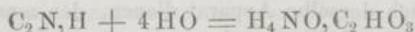
Sie ist
eines der
furchtbar-
sten Gifte.

Die reine wasserfreie Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit von 0,697 specif. Gew. bei 18° C. Sie siedet schon bei 26,5° C. und erstarrt bei -15° C. krystallinisch. Sie besitzt einen durchdringenden betäubenden bittermandelölähnlichen Geruch und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon seine Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Die Cyanwasserstoffsäure brennt angezündet mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich.

Die wasserfreie Blausäure ist wenig haltbar. Unter Abscheidung eines braunen Körpers wird sie auch in luftdicht verwahrten Gefässen allmählig zersetzt. Hieraus erklärt es sich, dass dieses Gift, wenn es nicht frisch bereitet ist, nicht selten in der Hand von Selbstmördern unwirksam bleibt.

Die Blausäure geht unter Aufnahme von 4 HO in ameisen-saures Ammoniak über, und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurück-
verwandelt werden.

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 4 Aeq. HO in ameisen-saures Ammoniumoxyd über:



und umgekehrt geht das ameisen-saure Ammoniumoxyd beim Erhitzen unter Verlust von 4 Aeq. HO in Cyanwasserstoffsäure über:



Man kann also Blausäure in ameisen-saures Ammoniumoxyd verwandeln und umgekehrt. Da man Nitrile (vgl. S. 65) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumoxydsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 4 Aeq. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und demgemäss ihre Formel auch wohl $C_2H^{\text{III}}N$ schreiben. Das heisst, bei gewissen Reactionen erscheint sie als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Formicyls C_2H^{III} , bei anderen aber als die H-Verbindung des Radicals Cyan C_2N .

Die Lösungen der Blausäure in Wasser und Weingeist führen den Namen verdünnte Blausäure. Diese zeigt natürlich ähnliche Eigenschaften wie die wasserfreie, nur sind sie durch die Verdünnung mit Wasser abgeschwächt. Sie ist ebenfalls giftig, und zwar in hohem Grade giftig, doch sind davon, um den Tod zu bewirken, grössere Dosen nöthig als von der wasserfreien Blausäure. Eine 1—2 Proc. wasserfreie Blausäure enthaltende Blausäure ist officinell und wird als Heilmittel gebraucht.

Verdünnte, officinelle Blausäure.

Auch die verdünnte Blausäure zersetzt sich allmählig von selbst unter Bildung von ameisenurem Ammoniak. Durch Zusatz von einer höchst geringen Menge von Mineralsäuren wird sie haltbarer.

Mit den Metalloxyden setzt sich die Cyanwasserstoffsäure der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Apricosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüthen von Pfirsich, Schlehdorn und Vogelbeerbaum, die Blätter von Pfirsich, Kirschlorbeer und Traubenkirschen, endlich der Wurzelsaft von *Jatropha Manihot* bei der Destillation mit Wasser blausäurehaltige Destillate, indem durch eine Gährung aus dem Amygdalin (s. d.) Blausäure erst erzeugt wird. Die *Aqua Amygdalarum amararum*, *Laurocerasi* und *Cerasorum* sind solche durch Destillation erhaltene blausäurehaltige officinelle und als Heilmittel angewandte Präparate.

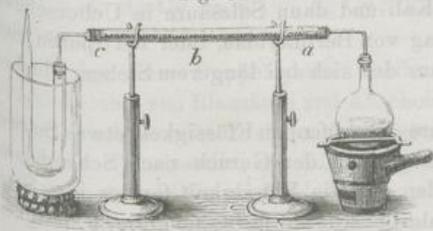
Vorkommen.

Blausäurehaltige officinelle Präparate (*Aquae destillatae* der Pharmacie).

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Blausäure, indem man Quecksilbercyanid durch concentrirte Salzsäure zersetzt, und die frei werdende Cyanwasserstoffsäure,

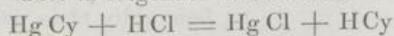
Darstellung der wasserfreien Blausäure.

Fig. 12.

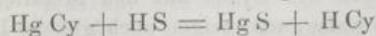


um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 12 versinnlicht den ganzen Apparat.

Der Vorgang findet in folgender Weise statt:



Auch erhält man zweckmässig wasserfreie Blausäure, wenn man Quecksilbercyanid durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt:

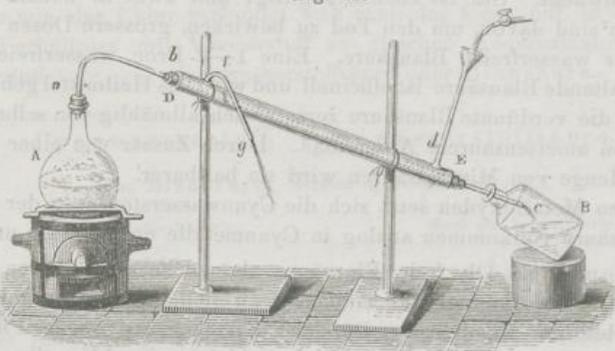


Die wasserhaltige Blausäure erhält man am zweckmässigsten durch Destillation eines Gemenges von 10 Thln. Ferrocyanium (Blutlaugensalz) mit einem Gemisch von 6 Thln. Schwefelsäure und 40 Thln. Wasser. Man erhitzt das Gemisch über Kohlen in einem Kolben, der mit einem Liebig'schen

Darstellung der verdünnten Blausäure.

Kühler in Verbindung steht, Fig. 13, und fängt das Destillat in der Flasche B auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke, man verdünnt es, nachdem man seine Stärke ermittelt, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung

Fig. 13.



finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

Die Theorie des Vorganges werden wir erst später (Ferrocyankalium) erläutern.

Erken-
nung der
Blausäure.

Erkennung der Blausäure. Die Blausäure ist für den Geübten schon durch ihren charakteristischen Geruch erkennbar, zur Erkennung derselben auf chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxydul-oxidlösung, hierauf caustisches Kali und dann Salzsäure in Ueberschuss; es entsteht ein blauer Niederschlag von Berlinerblau, oder bei Spuren eine grüne Färbung der Flüssigkeit, aus der sich bei längerem Stehen Flocken von Berlinerblau absetzen.

Man fügt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit etwas Schwefelammonium und erwärmt so lange, bis der Geruch nach Schwefelammonium vollkommen verschwunden und die Flüssigkeit farblos ist. Setzt man nun einen Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich die Flüssigkeit blutroth.

Haloidsalze des Cyans.

Cyanmetalle.

Cyanme-
talle.

Die Verbindungen des Cyans mit den Metallen haben ganz den Charakter der Haloidsalze, und zeigen auch gleiche Bildungsweisen und Zersetzungen.

Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyangases auf das Metall, so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoff-

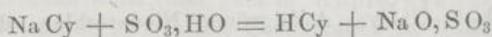
säure an
pelte Z
Die
sirbar un
riehen
Wasser
oder bei
Auch mi
gehen in
sie unter
werden
gebrauch
bräunen
Blausäur
setzung
Sticksto
der schr
oder Ke
lich. S

Ein
unter ei
der Alk
zu solch
K Cy
u. s. w.
Ein
Entwick
zerlegt,
Al
und zwa
Die
und Pla
Folge d
Cyan s
deren V

Di
Cy
fiesslic
tem Al
Rothgl
Blausäur
lich. I

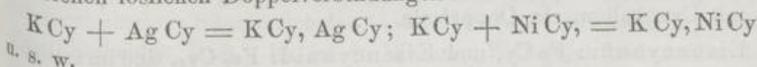
säure auf Metalloxyde: $MO + H\text{Cy} = M\text{Cy} + HO$, — und durch doppelte Zersetzung; $AgO, NO_5 + K\text{Cy} = Ag\text{Cy} + KO, NO_5$.

Die Cyanmetalle sind theils farblos, theils gefärbt, theils krystallisirbar und theils amorph. Die Cyanalkalimetalle sind in Wasser löslich, riechen nach Blausäure, sind bei Luftabschluss und Abwesenheit von Wasser geglüht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft geglüht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden geglüht, entziehen sie diesen den Sauerstoff und gehen in cyansaure Salze über. Auch Schwefelmetalle endlich reduciren sie unter Bildung von Schwefelcyanverbindungen; durch dieses Verhalten werden die Cyanalkalien zu einem in der analytischen Chemie vielfach gebrauchten Reductionsmittel (vgl. Bd. I. S. 550). Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma und ihre Lösungen zersetzen sich allmählig ähnlich der Blausäure unter Bildung ameisensaurer Salze. Rascher erfolgt diese Zersetzung beim Kochen oder bei der Behandlung mit Alkalien, wobei der Stickstoff in der Form von Ammoniak austritt. Die Cyanverbindungen der schweren Metalle werden meist beim Glühen zersetzt, wobei Metall oder Kohlenstoffmetall zurückbleibt, und nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:



Eine Eigenthümlichkeit der Haloidsalze des Cyans ist ihre Neigung unter einander Doppelsalze zu bilden. So vereinigen sich die Cyanüre der Alkalimetalle mit einigen unlöslichen Cyanüren der schweren Metalle zu solchen löslichen Doppelverbindungen:

Doppelcyanüre.



Einige dieser Doppelcyanüre werden durch Säuren in der Kälte unter Entwicklung von Blausäure und Abscheidung der unlöslichen Cyanmetalle zerlegt, und dieselbe Zerlegung erfolgt durch Metallsalze.

Alle Cyanmetalle, die einfachen wie die Doppelcyanüre sind giftig, und zwar sehr heftig wirkende Gifte.

Die Cyanalkalimetalle mit den Cyanverbindungen des Eisens, Kobalts und Platins zusammengebracht, erleiden merkwürdige Umsetzungen, in Folge deren gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan sind, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen, und deren Verbindungen nicht giftig sind.

Metallhaltige Radicale.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

Cyankalium. Kalium cyanatum: $K\text{Cy}$. In feuchter Luft zerfließlich, in Wasser sehr leicht, auch in Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol lösliche farblose Würfel oder Octaëder. Schmilzt in der Rothglühhitze, erstarrt beim Erkalten krystallinisch, riecht stark nach Blausäure, ist höchst giftig, und reagirt in wässriger Lösung stark alkalisch. Die Lösungen desselben zersetzen sich sehr leicht unter Entwicklung

Cyankalium.

von Ammoniak und Bildung von Ameisensäurem Kali. Es ist ein vielfach gebrauchtes Reductionsmittel, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in cyansaures Kali übergeht.

Das Cyankalium bildet sich durch Verbrennen des Kaliums in Cyangas, beim Glühen von Kalium oder kohlen-saurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, und auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyan-kalium (s. unten) in schmiedeeisernen Gefässen, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist, welcher das gebildete Cyankalium auflöst, dargestellt. Eine reichlichere Ausbeute erhält man durch Schmelzen eines Gemenges von entwässertem Blutlaugensalz und trockenem kohlen-saurem Kali in einem eisernen Tiegel. Die Theorie des Vorgangs werden wir weiter unten erörtern.

Cyan-natrium. Cyannatrium: NaCy , verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie das Chlornatrium dem Chlorkalium.

Cyanam-monium. Cyanammonium: NH_4Cy . Farblose Würfel, bei 36°C . sich verflüchtigend, brennbar, in Wasser und Weingeist löslich. Riecht nach Blausäure und Ammoniak zugleich, und ist höchst giftig. Wird durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak und Cyankalium dargestellt.

Cyan-nickel. Cyannickel: NiCy . Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze.

Cyanzink. Cyanzink. *Zincum cyanatum*: ZnCy . Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Gibt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.

Eisen-cyanür und Cyanid. Eisencyanür: FeCy , und Eisencyanid: Fe_2Cy_3 , sind im isolirten Zustande nicht bekannt. Man kann sie aber in Verbindungen annehmen, von denen weiter unten die Rede sein wird.

Cyan-quecksilber. Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid. *Hydrargyrum cyanatum*: HgCy . Das Cyanquecksilber stellt grosse farblose, quadratische Säulen dar, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch wengleich schwieriger in Weingeist lösen, und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen, weshalb diese Verbindung auch zur Bereitung des Cyangases dient.

Salpetersäure löst das Quecksilbercyanid ohne Zersetzung auf. Schwefelwasserstoff dagegen setzt es in Blausäure und Schwefelquecksilber um, worauf eine Methode der Darstellung wasserfreier Blausäure beruht. Auch von Salzsäure wird es leicht zerlegt.

Das Quecksilbercyanid ist höchst giftig, wird aber auch als Arzeneimittel angewendet.

Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen zu Doppelsalzen, die krystallisirbar sind, und auf 2 Aeq. Cyanquecksilber 1 Aeq. Chlor-, Brom- oder Jodmetall enthalten. Auch mit

mehre
Kali, un
Doppel
Ma
silberox
oder du
Cy
Verbind
eines w
unlöslic
er dage
weiter
es unter
zurück.
K
fällt au
pfercy
wärmt
wickelu
Verbind
bindung
G
neutrale
sung ve
der durc
tern ab
löslich.
niak ge
so schei
durch S
Pulver
Sä
Die
der Lös
schwere
Einige
wir sie
Cy
bildet s
gefällter
scheider

mehreren Sauerstoffsalzen, wie salpetersaurem Silberoxyd, chromsaurem Kali, unterschwefligsaurem Natron, verbindet es sich zu krystallisirbaren Doppelverbindungen.

Man erhält das Cyanquecksilber durch Auflösen von gelbem Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure und Abdampfen zur Krystallisation, oder durch Kochen von Berlinerblau mit Wasser und Quecksilber.

Cyansilber: $AgCy$. Diese dem Chlorsilber vollkommen analoge Verbindung fällt auf Zusatz von Blausäure zu einer Silberlösung in Gestalt eines weissen flockigen Niederschlags, der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, aber leicht löslich in Ammoniak ist. Von Cyankalium wird er dagegen leicht aufgelöst, indem sich eine Doppelverbindung, von der weiter unten näher die Rede sein wird, bildet. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung, und lässt metallisches Silber und Paracyansilber zurück.

Cyansilber.

Kupfercyanür: Cu_2Cy , und Kupfercyanid: $CuCy$. Cyankalium fällt aus einer Kupferoxydlösung einen braunen Niederschlag von Kupfercyanid, der im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Erwärmt man den Niederschlag in der Flüssigkeit, so wird er unter Entwicklung von Cyan weiss, und geht in Kupfercyanür über. Beide Verbindungen vereinigen sich mit Cyanalkalien zu löslichen Doppelverbindungen.

Kupfercyanür und Cyanid.

Goldcyanür: $AuCy$, und Goldcyanid: $AuCy_3$. Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere Säuren sich das Goldcyanid in farblosen Krystallblättern abscheiden lässt. Es ist in Wasser, Weingeist und Aether leicht löslich. Wird Gold in Königswasser gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt, und der Niederschlag in heisser Cyankaliumlösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten Kaliumgoldcyanür aus, aus welchem durch Salzsäure oder Salpetersäure das Goldcyanür als ein gelbliches Pulver gefällt wird, das in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist.

Goldcyanür und Cyanid.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

Doppelcyanmetalle.

Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyanüren einiger schwerer Metalle, wie bereits oben S. 471 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen:

Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium: $NiCy, KCy$, bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels im überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangegelbe Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch

Cyannickelkalium.

Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsfähigkeit.

Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium: Ag Cy, K Cy . Man erhält dieses Doppelsalz durch Auflösen von Cyansilber in Cyankaliumlösung und Eindampfen in regelmässigen Octaëdern. Dieses Salz wendet man bei der galvanischen Versilberung als Elektrolyten an, indem es durch den galvanischen Strom in der Weise zersetzt wird, dass das Silber sich am negativen Pole compact abscheidet.

Liebig's Methode, den Gehalt der officinellen Blausäure zu bestimmen.

Die Existenz dieser Doppelverbindung liegt ferner einer von Liebig ersonnenen, sehr einfachen und sicheren Methode zu Grunde, den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier Blausäure zu ermitteln.

Versetzt man nämlich eine genau gemessene Menge der officinellen Blausäure mit Kali bis zur vollkommenen Sättigung, und fügt hierauf eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, so entsteht anfänglich eine Trübung, die beim Umschütteln sogleich wieder verschwindet, indem sich das anfangs gebildete Cyansilber mit dem Cyankalium zur Doppelverbindung Cyansilberkalium: Ag Cy, K Cy , vereinigt, die löslich ist. Von dem Augenblicke an aber, wo sich sämtliches Cyan in dieser Doppelverbindung befindet, bringt jeder weitere zugesetzte Tropfen von Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber hervor. Um sämtliches Cyan aber in dieses Doppelsalz überzuführen, muss auf zwei Aequivalente vorhandenen Cyans ein Aequivalent Silber der Lösung zugesetzt werden, oder was dasselbe ist: ein Aequivalent Silber in der bis zur Erzeugung eines bleibenden Niederschlags verbrauchten Silberlösung entspricht 2 Aequivalenten Blausäure in der geprüften officinellen Blausäure, denn die Verbindung Ag Cy, K Cy enthält 1 Aeq.

Fig. 14.

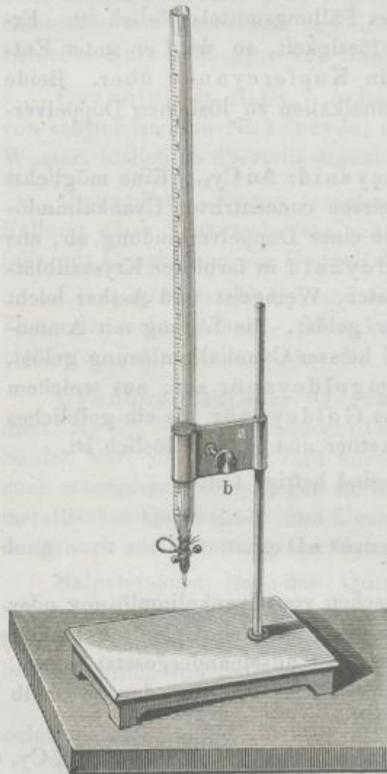


Fig. 15.



Ag auf 2 Aeq. Cyan. Kennt man daher den Gehalt der Silberlösung, die man anwendet, ist dieselbe titriert, und setzt man dieselbe aus einer Bürette, Fig. 14, der

genau
man an
Blausäure
in der v
(2 Aeq.
die Silber
entspricht
bis zur
officinell

Um
dass ma
benutzt
Ende ei
eines Ka
davon ab
bis über
punkt de
das dafür

Auc
cerasi u.
trübe sin
setzt ma

K
pelverb
moniak
oxydsal
oxyd-A
pelverb
lösung

man eb
Blausä
die abe

G
und G
weiter
in Lösu
Gifte.

M
Wasser
W
Kali, c
Durch
moniak
Du
 $\text{C}_4\text{H}_5\text{C}$

genau gewogenen oder gemessenen, mit Kali übersättigten Blausäure zu, so kann man aus dem Volumen der verbrauchten Silberlösung den Gehalt der officinellen Blausäure an wasserfreier leicht berechnen. Für je 108 Gewichtstheile Silber (1 Aeq.) in der verbrauchten Lösung werden nämlich in der geprüften Blausäure 54 Gewthe. (2 Aeq.) wasserfreie Säure enthalten sein. Wäre z. B., wie es zweckmässig ist, die Silberlösung so titirt, dass 1000 C. C. derselben 10,8 Grm. Silber enthielten, so entspräche 1 C. C. 0,0108 Grm. Silber, und für je 1 C. C. dieser Lösung, die bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags verbraucht wären, wären in der officinellen Blausäure 0,0054 Cyanwasserstoffsäure enthalten.

Um sich bei dem Abmessen der Blausäure mittelst einer Pipette dagegen zu schützen, dass man nicht durch unvorsichtiges Saugen Blausäure in den Mund bekommt, benutzt man zweckmässig die Pipette Fig. 15. Diese graduirte Pipette trägt am oberen Ende ein mit Glaubersalz und Kalkhydrat gefülltes Röhrchen, welches mittelst eines Kautschukrohrs mit der Pipette verbunden ist, und durch einen Quetschhahn davon abgeschlossen werden kann. Indem man den Quetschhahn öffnet, saugt man bis über die Marke an, lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns bis an den Nullpunkt der Theilung auslaufen, und bringt hierauf das genau gemessene Volumen in das dafür bestimmte Gefäss.

Auch zur Prüfung blausäurehaltiger Wasser: *Aqua Amygdalar. amar.* — *Laurocerasi* u. s. w. kann dieses Verfahren Anwendung finden, da diese Wasser aber meist trübe sind, wodurch die Beurtheilung des Endes der Operation erschwert wird, so setzt man so viel starken Weingeist zu, bis das Wasser klar geworden ist.

Kupfercyanür-Cyanammonium: Cu₂Cy, NH₄Cy, Diese Doppelverbindung bildet sich, wenn man zu einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten blausäurehaltigen Flüssigkeit eine Lösung eines Kupferoxydsalzes zufügt. Hierbei verschwindet die blaue Farbe des Kupferoxyd-Ammoniak so lange, bis die aus gleichen Aeq. bestehende Doppelverbindung gebildet ist. Jeder weiter zugesetzte Tropfen der Kupferlösung bringt eine bleibende Bläuung hervor. Dieses Verhältniss hat man ebenfalls zu einer Methode der Gehaltsbestimmung der officinellen Blausäure, und namentlich der trüben blausäurehaltigen Wasser benutzt, die aber weniger genau ist, wie die Silberprobe.

Kupfercyanür-Cyanammonium.

Goldcyanür-Cyankalium, Kaliumgoldcyanür: AuCy, KCy, und **Goldcyanid-Cyankalium:** AuCy₃, KCy, deren Bereitung bereits weiter oben angegeben wurde, werden bei der galvanischen Vergoldung in Lösung angewendet. Alle diese Doppelcyanüre sind ebenfalls heftige Gifte.

Kaliumgoldcyanür und Cyanid sind in der galvanischen Vergoldungsfähigkeit enthalten.

Haloidäther des Cyans.

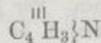
Methylcyanür: C₂H₃Cy. Farblose, bei 77° C. siedende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Methylcyanür

Wird erhalten, indem man Cyankalium mit methylschwefelsaurem Kali, oder essigsäures Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid destillirt. Durch kochende Kalilauge wird es in der That in Essigsäure und Ammoniak verwandelt.

Durch seine Darstellung aus essigsäurem Ammoniumoxyd: NH₄O, C₄H₃O₃ — 4HO = C₂H₃, C₂N, und sein Verhalten zu Kalilauge er-

scheint das Methylecyanür als das Nitril der Essigsäure als Acetonitril und erhält, betrachtet man es von diesem Standpunkte, die Formel



ist Acetonitril.

Aethylcyanür

d. h., es ist die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals Acetyl.
 Aethylcyanür: $C_4 H_5, Cy.$ Oelige, angenehm riechende, ätherische Flüssigkeit, bei $82^\circ C.$ siedend, schwer löslich in Wasser. Wird durch Kalium unter Bildung von Cyankalium und einer eigenthümlichen polymeren organischen Base, des Cyanäthins: $C_{18} H_{15} N_3$, zersetzt.

Durch Säuren und durch Alkalien wird es unter Aufnahme von Wasser in Propionsäure und Ammoniak verwandelt.

Man erhält das Aethylcyanür durch Destillation von Cyankalium mit ätherschwefelsaurem Kali, oder von propionsaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid.

ist Propionitril.

Das Aethylcyanür ist demnach Propionitril: $C_6 H_5 \} N$, d. h. propionsaures Ammoniumoxyd 4 Aeq. Wasser, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $C_6 H_5$.

Propylcyanür

Propylcyanür: $C_6 H_7, Cy.$ Nach Bittermandelöl riechende, bei $118^\circ C.$ siedende Flüssigkeit, die durch Destillation von buttersaurem Ammoniak mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, und durch Kalilauge in Buttersäure und Ammoniak übergeführt wird. Das Propylcyanür ist demnach das Nitril der Buttersäure, Butyronitril $C_8 H_7 \} N$

ist Butyronitril.

oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $C_8 H_7$.

Butylcyanür

Butylcyanür: $C_8 H_9, Cy.$ Farbloses dünnflüssiges, leichtes, aromatisch riechendes Oel, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, bei $125^\circ C.$ siedend. Durch Kalilauge wird es in Baldriansäure und Ammoniak verwandelt.

findet sich unter den Oxydationsproducten der Albuminate und des Leucins.

Es ist Valeronitril.

Man erhält es bei der Destillation des Valeramids mit Phosphorsäureanhydrid, es bildet sich aber auch bei der Oxydation des Leims und Käsestoffs mit Chromsäure und bei der Behandlung des Leucins mit Braunstein und Schwefelsäure.

Das Butylcyanür ist Valeronitril $C_{10} H_9 \} N$, d. h. valeriansaures Ammoniumoxyd — 4 Aeq. HO, oder die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Radicals $C_{10} H_9$.

Amyl cyanür

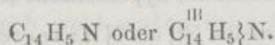
Amyl cyanür: $C_{10} H_{11}, Cy.$ Leicht bewegliches, bei $146^\circ C.$ siedendes, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum, welches durch Kalilauge in Ammoniak und Capronsäure übergeführt wird. Wird durch Destillation von Cyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

ist Capronitril.

Es erscheint als Capronitril $C_{12} H_{11} \} N$.

Phenylecyanür: C₁₂H₅, Cy. Farbloses, ähnlich wie Bittermandelöl riechendes, bei 191° C. siedendes Liquidum, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Durch Kalilauge wird es in Benzoesäure und Ammoniak verwandelt, und erscheint auch durch seine Darstellung: trockene Destillation des benzoësauren Ammoniaks als Benzozonitril: Phenyl-
cyanür

ist Benzo-
nitril.



Mit Schwefelwasserstoff gibt es Sulfobenzamid: C₁₄H₇NS₂, und mit Salpetersäure Nitrobenzonitril: C₁₄H₄(NO₂)N.

Cumylecyanür: C₁₈H₁₁, Cy. Bei 239° C. siedende, aromatisch riechende, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit. Bildet sich bei der trockenen Destillation des cuminsauren Ammoniaks, und kann demnach als Cumonitril: C₂₀H₁₁N betrachtet werden. Cumyl-
cyanür

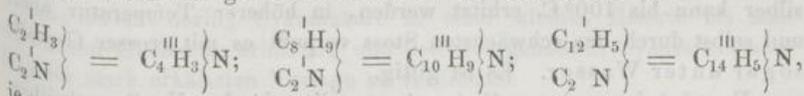
ist Cumo-
nitril.

Auch ein Benzylecyanür: C₁₄H₇, Cy, ist dargestellt, welches durch Alkalien sich in Toluylsäure und Ammoniak spaltet, und daher als Nitril der Toluylsäure betrachtet werden kann. Benzyl-
cyanür

ist Toluni-
tril.

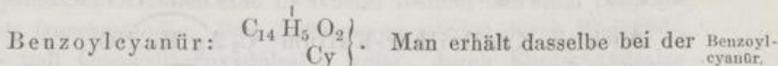
Die Haloidäther des Cyans zeigen demnach ein Doppelgesicht. Von einem Standpunkte aus erscheinen sie als die Cyanverbindungen der Alkoholradicale, von einem anderen als Nitrile, d. h. als die Stickstoffverbindungen dreiatomiger Radicale oder als Ammoniumoxydsalze — 4 Aeq. HO.

Sie haben also gewissermaassen zwei rationelle Formeln:



je nachdem man dabei das eine oder das andere Verhalten vorzugsweise ins Auge fasst.

Von den Cyanüren der Säureradicalen erwähnen wir das



Destillation von Quecksilbercyanid mit Benzoylchlorür als eine in der Vorlage krystallinisch erstarrende Masse von zu Thränen reizendem Geruch, welche bei 31° C. schmilzt, und bei 206° C. siedet.

Nitromethylecyanür. Knallsäure: C₂H₂(NO₂), Cy. — Diese Verbindung, welche von einigen Chemikern als Bicyansäure: $C_4^{\text{II}}N_2O_4$ aufgefasst wird, und wegen des explosiven Charakters ihrer Verbindungen den Namen Knallsäure erhalten hat, ist im freien Zustande nicht bekannt. Die allgemeine Formel ihrer Verbindungen ist: $C_4^{\text{II}}N_2O_4M_2$

oder $C_2M_2 \cdot (NO_4), Cy$. Das Verhalten der Verbindungen zeigt nämlich, dass nur die Hälfte des Kohlenstoffs darin als Cyan enthalten ist, während die andere Hälfte bei den geeigneten Zersetzungen Kohlensäure liefert, und dass ferner die eine Hälfte des Stickstoffs als der Atomgruppe NO_4 zugehörig, die Verbindung daher als ein Nitrokörper betrachtet werden muss. Man kann daher die hypothetische Knallsäure als Nitromethylcyanür oder was dasselbe ist, als Nitracetonitril: $C_4H_2 \cdot (NO_4) \{N$ betrachten, und die knallsauren Verbindungen als Nitromethylcyanür, in welchem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, wofür auch die Bildung dieser Verbindungen spricht. Die für uns wichtigen Verbindungen sind:

Knall-
queck-
silber.

Knallquecksilber: $C_2Hg_2 \cdot NO_4, Cy$. Weisse, seideglänzende Nadeln, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter löslich. Verpufft durch Stoss und Schlag mit röthlichem Licht und grosser Gewalt, ebenso durch Erwärmen, den elektrischen Funken, oder Benetzen mit concentrirter Schwefelsäure.

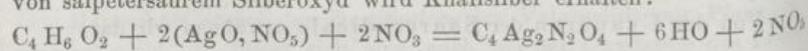
Wird erhalten, indem man Quecksilber mit concentrirter Salpetersäure und Alkohol behandelt, wobei sehr heftige Einwirkung stattfindet, und sich das Knallquecksilber ausscheidet, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird.

dient zur
Füllung
der Zünd-
hütchen.
Knall-
silber.

Das Knallquecksilber mit $\frac{1}{3}$ Salpeter gemengt, dient zur Füllung der Zündhütchen für Percussionsgewehre.

Knallsilber: $C_2Ag_2 \cdot NO_4, Cy$. Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Das Knallsilber kann bis $100^\circ C$. erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, und selbst durch den schwächsten Stoss verpufft es mit grosser Gewalt, sogar unter Wasser. Es ist giftig.

Es wird in analoger Weise dargestellt wie das Knallquecksilber. Auch durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alkoholische Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird Knallsilber erhalten:



Auch ein Knallsilber-Kalium $C_2Ag \cdot Ka \cdot NO_4, Cy$

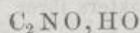
und eine saure Verbindung $C_2Ag \cdot H \cdot NO_4, Cy$
(saures knallsaures Silber)

sind dargestellt.

Cyan und Sauerstoff.

Cyansäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Cyan-
säure.

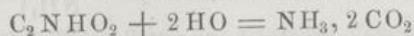
Die Cyansäure stellt eine farblose, sehr bewegliche und flüchtige Flüssigkeit dar, von stark saurer Reaction und schwachem, an den der

concentrirten Essigsäure erinnernden Geruch. Ein Tropfen davon auf die Haut gebracht, erzeugt unter heftigem Schmerz sogleich eine Blase.

Die Cyansäure ist im freien Zustande eine sehr wenig beständige Verbindung. Bei $0^\circ C$. erhält sie sich einige Zeit lang, allein schon wenige Grade über 0° verwandelt sie sich, indem sie sich stark dabei erhitzt, in eine weisse, porzellanartige, undurchsichtige Masse, welche man Cyamelid oder auch wohl unlösliche Cyanursäure genannt hat, und welche dieselbe Zusammensetzung besitzt wie die Cyansäure. Durch Erhitzen geht dieser Körper wieder in Cyansäure über, so dass man sonach diese wahrscheinlich polymeren Verbindungen willkürlich ineinander verwandeln kann.

Cyamelid

In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Cyansäure alsbald, indem sie sich in doppeltkohlensaures Ammoniak verwandelt:



Cyansäure

geht bei Berührung mit Wasser in doppeltkohlensaures Ammoniak über.

In ätherischer Lösung hält sie sich einige Zeit.

Die Cyansäure ist eine einbasische Säure und bildet mit Basen die cyansauren Salze.

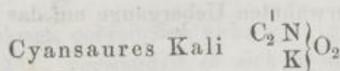
Bildung und Darstellung. Die Cyansäure bildet sich auf mehrfache Weise, so bei der Behandlung des Cyans mit Bleisuperoxyd, oder wenn man Cyangas in Kalilauge leitet: $2C_2N + 2KO = K, C_2N + KO, C_2NO$. Cyansäure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, Behandlung mit Ozon, oder andere Oxydationsmittel. Das einfachste Verfahren, Cyansäure darzustellen, besteht darin, Cyanursäure in einer kleinen Retorte bis zum schwachen Glühen zu erhitzen, und den übergehenden Cyansäuredampf in einer stark erkälten Vorlage zu verdichten.

Bildung und Darstellung.

Cyansäure Salze.

Cyansäure Salze.

Die cyansauren Alkalien sind in Wasser löslich, und sind, vollkommen trocken, feuerbeständig. Ihre Auflösungen werden durch Bleioxyd-, Silberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze weiss, durch Kupferoxydsalze aber grünbraun gefällt. Es gelingt nicht, durch stärkere Säuren die Cyansäure daraus unzersetzt abzuscheiden; versetzt man ihre Lösung mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht unter Aufbrausen Kohlensäure, und schwefelsaures Ammoniak bleibt in Lösung.



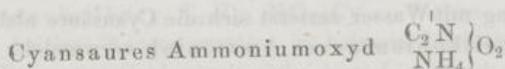
Glänzende, denen des chlorsauren Kali's ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässriger Lösung, besonders rasch in der Wärme in Ammoniak und kohlensaures Kali zersetzen.

Cyansäures Kali.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es, und geht, mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung dabei in kohlen-saures Kali über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewicht trockenen Braunstein gemengt auf einer Eisenplatte erhitzt, bis das Gemenge teigig geworden ist. Man behandelt den Rückstand mit kochendem Alkohol, der das gebildete cyansaure Kali auflöst, und beim Erkalten herausfallen lässt.

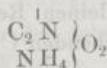
Das cyansaure Kali ist der Ausgangspunkt für die künstliche Darstellung des Harnstoffs.



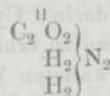
Cyan-saures Ammoniumoxyd.

Dieses Salz geht beim Abdampfen seiner Lösungen in Carbamid (Harnstoff) über.

Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kalis mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingedampften Lauge Harnstoff, auch beim längeren Stehen der wässrigen Lösung geht diese Umwandlung vor sich, die bei der gleichen Zusammensetzung beider Stoffe sich nur aus einer Umlagerung der Atome erklären lässt. Dies machen die einander gegenüber gestellten Formeln des cyansauren Ammoniumoxydes und Carbamides anschaulich:



Cyansaures Ammoniumoxyd



Harnstoff.

Auch bei dieser Umlagerung macht sich wieder das Doppelgesicht der Cyanverbindungen, und ihre nahe Beziehung zum Carbonyl und dem Ammoniaktypus geltend.

In der That, wenn man vorzugsweise ins Auge fasst, dass bei verschiedenen Reactionen ebensowohl die freie Cyansäure, wie auch die cyansauren Salze durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerfallen, so kann man die Cyansäure

als das Imid der Kohlensäure oder als Carbimid $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{O}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{N}$

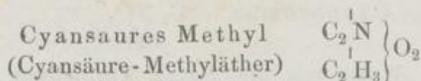
betrachten, wodurch die oben erwähnten Uebergänge auf das Schlagende ste erläutert werden.

Die Cyansäure kann auch als Carbimid aufgefasst werden.

V
gewon
Kohl
E
A
Carbin
und d
C
V
sauren
keit, v
in K
Aeth
M
äther
C
V
gen w
I
Bei
- 18
geist
es in
v. G

Aether der Cyansäure.

Wir erwähnen hier besonders:

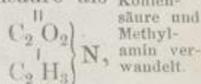


Durch Destillation von cyansaurem und methylschwefelsaurem Kali gewonnen. Sehr flüchtiges Liquidum, das sich mit Wasser sogleich in Kohlensäure und Dimethylcarbamid umsetzt.

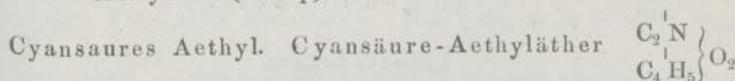
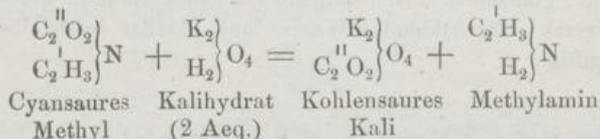
Kali verwandelt es in Kohlensäure und Methylamin.

Auch diese Umsetzung wird klar, wenn man die Cyansäure als

Carbimid auffasst, dann ist der Cyansäure-Methyläther:

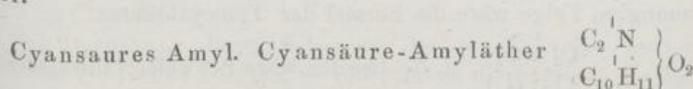


und die Umsetzung erfolgt nach der typischen Formelgleichung:



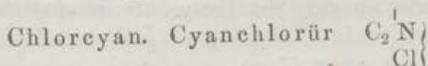
Wird durch Destillation von cyansaurem Kali und äthylschwefelsaurem Kali dargestellt. Leicht bewegliche, bei 60° C. siedende Flüssigkeit, von heftigem zu Thränen reizendem Geruch. Wasser zerlegt ihn in Kohlensäure und Diäthylcarbamid, Kali in Kohlensäure und Aethylamin.

Mit Alkohol vereinigt er sich zu Aethylcarbaminsäure-Aethyläther.



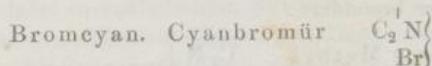
Wird in analoger Weise dargestellt, und erleidet analoge Zersetzungen wie die beiden vorhergehenden.

Cyan und Salzbildner.

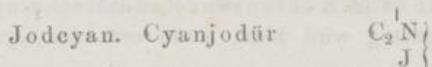


Farbloses, coërcibeles, sehr giftiges Gas von stechendem Geruch. Bei -15° C. verwandelt es sich in eine wasserhelle Flüssigkeit, bei -180° C. in lange durchsichtige Nadeln. Das Gas ist in Wasser, Weingeist und Aether löslich. Längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren, geht es in Chlorbiëyan über (s. unten).

Man erhält das Chloreyan, indem man Chlorgas über feuchtes Cyanquecksilber leitet.



Bromcyan. Wird auf analoge Weise wie die vorige Verbindung dargestellt. Lange Nadeln, über 16° C. schmelzend, bei + 15° C. aber schon verdampfend, von durchdringendem Geruch, in Wasser und Alkohol löslich und sehr giftig.



Jodecyan. Wird durch Sublimation eines Gemenges von Cyanquecksilber und Jod dargestellt.

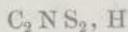
Lange, glänzende, durchdringend riechende Nadeln, bei 45° C. sich verflüchtigend. In Alkohol, Wasser und Aether leicht löslich, und äusserst giftig.

Cyan und Schwefel.

Thiocyansäure.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:

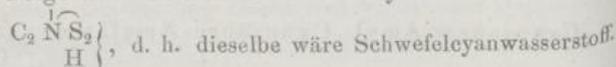


Nach der Typentheorie:



Thiocyan-
säure.
Schwefel-
cyanwas-
serstoff-
säure.

Einige Chemiker nehmen in dieser Verbindung und ihren Derivaten ein gepaartes Radical: Schwefelcyan oder Rhodan an, und dieser Anschauung zu Folge wäre die Formel der Thiocyanäure:



Wir geben der Formel: $\begin{matrix} \text{C}_2\text{N} \\ \text{H} \end{matrix} \text{S}_2$ den Vorzug, wodurch die Thiocyanäure als ein Analogon der Thiacetsäure u. s. w.* erscheint.

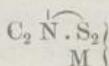
Farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, saurem Geschmack und stechendem an den der Essigsäure erinnerndem Geruch. Die Thiocyanäure löst sich in Wasser, und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über.

Man erhält diese Verbindung, indem man thiocyanosaures Quecksilberoxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Thiocyansäure Salze. Schwefelcyanmetalle.

Thiocyan-
säure
Salze.

Ihre allgemeine Formel ist nach den beiden Theorien:



Die thiocyanösen Salze oder Schwefelcyanmetalle bilden sich bei der Einwirkung von Schwefel auf Cyankalium, oder von Schwefelmetallen auf Cyangas oder Blausäure. Sie sind zum Theil krystallisirbar und in Wasser löslich. In ihren Auflösungen erzeugen Eisenoxydsalze eine blutrothe Färbung, welche auf Zusatz von Chloralkalien nicht verschwindet (Unterscheidung der Färbung, die Eisenoxydsalze in essigsäuren und meconsäuren Salzen hervorrufen). Durch diese sehr empfindliche Reaction lässt sich die geringste Menge von Schwefelcyanmetallen einerseits und von Eisenoxyd andererseits mit grosser Schärfe erkennen. Die Schwefelcyanmetalle sind nicht giftig.

Schwefelcyankalium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ K \end{array} \right. S_2$

Thiocyansäures Kali.

Wasserhelle, lange gestreifte Säulen, bei gelindem Erhitzen zu einer wasserhellen Flüssigkeit schmelzend. Das Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich, und zerfliesst an der Luft. Schwefel-
cyan-
kalium.

Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyanalium), kohlensaurem Kali und Schwefel, und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

Schwefelcyanatrium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ Na \end{array} \right. S_2$

Thiocyansäures Natron.

Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Schwefel-
cyan-
natrium

Die Darstellung dieses Salzes ist der des Kalisalzes analog. Es kommt im Speichel vor, und es rührt davon die blutrothe Färbung her, die der Speichel auf Zusatz neutraler Eisenoxydlösungen annimmt. ist im
Speichel
enthalten.

Schwefelcyanammonium. $C_2 \overset{1}{N} \left\{ \begin{array}{l} \\ NH_4 \end{array} \right. S_2$

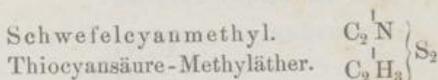
Thiocyansäures Ammoniumoxyd.

Farblose, zerfliessliche Krystallblätter. Man erhält die Verbindung durch Vermischen von Blausäure mit gelbem (mit Schwefel gesättigtem) Schwefelammonium und vorsichtiges Verdunsten. Auf dieser Bildung des Schwefelcyanammoniums beruht eine der empfindlichsten Reactionen auf Blausäure (vgl. S. 470). Schwefel-
cyanam-
monium.

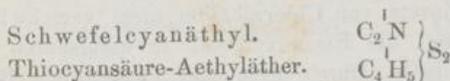
Auch durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium kann man Schwefelcyanammonium erhalten.

Die Schwefelcyanmetalle der schweren Metalle sind wenig lösliche oder unlösliche Niederschläge.

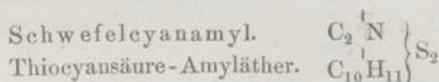
Aether der Thiocyan säure.

Schwefel-
cyanme-
thyl.

Farbloses, bei 132° C. siedendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel, welches durch Destillation der concentrirten Lösungen von Schwefelcyankalium und methylschwefelsaurem Kali erhalten wird.

Schwefel-
cyanäthyl.

Wasserhelle, bei 146° C. siedende, nach Knoblauch riechende Flüssigkeit. Man erhält es durch Destillation von Schwefelcyankalium mit äthylschwefelsaurem Baryt.

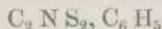
Schwefel-
cyanamyl.

Farbloses, bei 197° C. siedendes Liquidum von penetrantem lauchartigem Geruch, mit weisser leuchtender Flamme brennbar. Wird durch Destillation von Schwefelcyankalium mit amylschwefelsaurem Kali dargestellt.

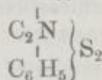
Schwefelcyanallyl.

Syn. Thiocyan säure-Allyläther, Rhodanallyl, Allylsulfocyanür, Aetherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethericum* (off.).

Nach der Radicaltheorie:

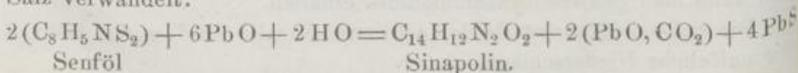


Nach der Typentheorie:

Schwefel-
cyanallyl.
Aetheri-
sches
Senföl.

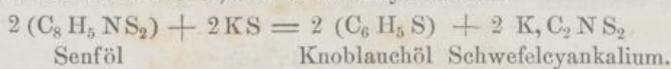
Farblose, allmählich aber gelblich werdende Flüssigkeit von äusserst heftigem, die Schleimhäute angreifendem Geruch und brennendem Geschmack. Es zieht auf der Haut Blasen, ist schwerer als Wasser, siedet bei 148° C. und ist in Wasser kaum, wohl aber in Alkohol und Aether löslich. In der Wärme löst es Schwefel und Phosphor auf.

Das Senföl liefert mehrere interessante Derivate. So verbindet es sich mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin: $\text{C}_8 \text{H}_8 \text{N}_2 \text{S}_2$ (s. unten). Mit Aethylamin und ähnlichen Basen vereinigt es sich ebenfalls, durch Alkalien und Bleioxyd aber wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin) Schwefelmetall und kohlensaures Salz verwandelt:



Durch weingeistige Kalilösung geht das Senföl in Cyanallylsulfhydrat: C₈H₇NS₂, über.

Interessant ist ferner seine künstliche Ueberführung in Knoblauchöl. Wird nämlich Senföl mit Schwefelkalium destillirt, so bildet sich Allylsulfür: Knoblauchöl, und Schwefelcyankalium: Ueberführung desselben in Knoblauchöl.

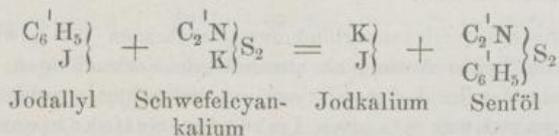


Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit Senföl schwarz, und mehrere Metallsalze werden dadurch gefällt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung. Das ätherische Senföl führt seinen Namen daher, weil es durch Destillation der zerstoßenen Samen des schwarzen Senfs mit Wasser gewonnen wird, und jene allgemeinen Eigenschaften zeigt, die den sogenannten ätherischen Oelen zukommen. Allein es ist in den Senfsamen nicht schon fertig gebildet enthalten, sondern entsteht erst bei der Digestion derselben mit Wasser durch Gährung eines in den Senfsamen enthaltenen stickstoff- und schwefelhaltigen Körpers, der bisher noch nicht isolirt werden konnte, unter der Einwirkung eines in den Senfsamen ebenfalls vorkommenden eiweissartigen Fermentes: des Myrosins. Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden, und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einem gewissen Grade zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn man sogleich nach dem Uebergiessen der Samen mit Wasser destillirt, wohl aber, wenn man das Wasser einige Zeit einwirken lässt. Auch einige andere Cruciferen geben bei der Destillation mit Wasser Senföl. Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Das Senföl kann aber auch künstlich dargestellt werden, und zwar in zweifacher Weise: Künstliche Darstellung des Senföls.

Man erhält Senföl, wenn man Allyljodür mit Schwefelcyankalium destillirt:



und es bildet sich, wenn man die Quecksilberverbindung des Allylsulfüres: Knoblauchöl, mit Schwefelcyankalium behandelt.

Das Senföl wird aber gewöhnlich aus den Senfsamen bereitet, indem man dieselben zuerst durch Pressen von fettem Oel befreit, dann den Presskuchen mit Wasser befeuchtet einige Zeit stehen lässt, und hierauf mit Wasser destillirt. Das mit dem Wasser übergehende Oel wird durch Chlorcalcium entwässert und für sich rectificirt. Bereitung aus den Senfsamen. Wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet.

Das ätherische Senföl wird in der Medicin als blasenziehendes und hautröthendes Mittel angewendet, zu letzterem Zwecke benutzt man aber

Senfteig,
Sinapis-
mus.

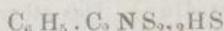
auch den sogenannten Senfteig: *Sinapismus*, mit warmem Wasser zu einem Brei angerührten gepulverten Senfsamen, der ebenfalls der Entwicklung von Senföl seine Wirkung verdankt.

Auch die als Gewürz zu culinarischen Zwecken bereiteten Tafelsenfe verdanken ihre Eigenschaften zum Theil dem ätherischen Senföle

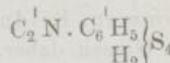
Thiocyanallylsäure.

Syn. Sulfosinapinsäure, Cyanallylsulhydrat.

Nach der Radicaltheorie:

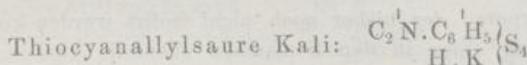


Nach der Typentheorie:

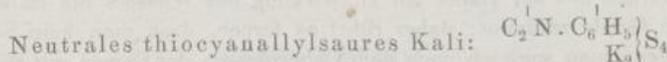
Thiocyan-
allylsäure.

Diese Säure ist im freien Zustande nicht bekannt; ihre Salze aber bilden sich durch Behandlung des Senföls mit den Sulhydraten der betreffenden Metalle.

Auf diese Weise erhält man das



durch Vermischen weingeistiger Lösungen von Kaliumsulhydrat und Senföl, in rhombischen, an der Luft gelb werdenden und allmählich sich zersetzenden Tafeln.



ist ein in weissen körnigen Krystallen anschliessendes Salz, welches man durch Vermischen einer weingeistigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Senföl erhält.

Aus den Auflösungen dieser und anderer Salze lässt sich die freie Säure durch Abscheidung mittelst stärkerer Säuren nicht gewinnen, da sie sich sogleich zersetzt.

• Auch die Schwefelcyanverbindungen erscheinen bei gewissen Reactionen als vom Typus Ammoniak abzuleitende Verbindungen; so wie die Cyansäure als das Imid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so die Thiocyanensäure als das Imid der Sulfokohlensäure, des Schwefelkohlenstoffs:



Thiocyanensäure



Imid des Schwefelkohlenstoffs

Bei gewissen Reactionen liefert die Cyansäure Ammoniak und Kohlensäure, die Thiocyanensäure Ammoniak und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff). Wir werden weiter unten beim Thiosinamin sehen, wie diese Anschauung gerade in der Bildung dieser Verbindung Bedeutung gewinnt.

Auch eine Selenocyanssäure: $\begin{matrix} C_2 N \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 N \\ H \end{matrix}} \right\} Se_2$ und ein

Selencyanallyl: $\begin{matrix} C_2 N \\ C_6 H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 N \\ C_6 H_5 \end{matrix}} \right\} Se_2$ sind dargestellt, aber noch nicht genügend untersucht.

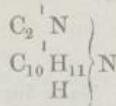
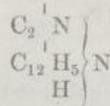
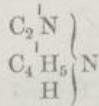
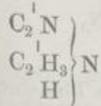
Ammoniakderivate des Cyans.

Cyanamid.



Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chloreyan in mit Ammoniak gesättigten wasserfreien Aether. Das Cyanamid stellt bei 40° C. schmelzende farblose Krystalle dar. Beim Erhitzen geht es in Melamin über.

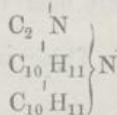
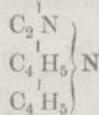
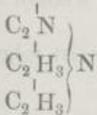
Durch Einwirkung von Methylamin, Aethylamin, Anilin auf Chloreyan erhält man die secundären Amide:



Secundäre
und ter-
tiäre
Cyan-
amide.

Methylcyanamid Aethylcyanamid Phenylecyanamid Amylcyanamid.
(Cyananilid)

ferner:



Dimethylcyanamid

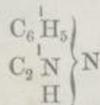
Diäthylecyanamid

Diamylecyanamid

Alle diese Verbindungen haben nur theoretisches Interesse, daher ihre Erwähnung genügt. Wegen ihrer Beziehung zum Senföl verdienen aber nachstehende Amide eine wenigstens kurze Beschreibung.

Allylcyanamid.

Syn. Sinnamin.

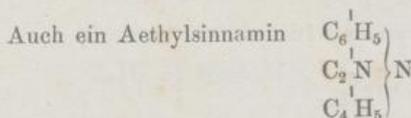
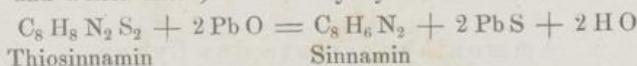


Mit einem Aeq. Krystallwasser krystallisirt das Sinnamin in harten glänzenden Krystallen, die bei 100° C. unter Verlust des Krystallwassers

Allylcyan-
amid. Sinn-
amin.

schmelzen, und in höherer Temperatur sich zersetzen. Das Sinnamin ist in Wasser. Alkohol und Aether löslich. Die Lösungen reagiren alkalisch, und treiben das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Mit einigen Säuren ist es verbindbar.

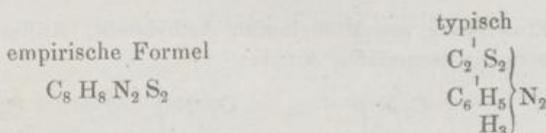
Man erhält das Allylcyanamid durch Behandlung des Thiosinnamins (S. 363 und weiter unten) mit Bleioxydhydrat:



ist dargestellt.

Allylsulfocarbamid.

Syn. Thiosinnamin. Rhodallin.



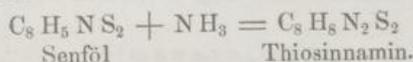
Thiosin-
amin.
Betrach-
tungen
über seine
Constitu-
tion.

Nach der von uns gegebenen typischen Formel wäre das Thiosinnamin keine Cyan-, sondern eine Sulfocarbonylallylverbindung. Weiter oben aber, S. 486 haben wir gezeigt, dass die Sulfocyanensäure oder Thiocyanensäure, ebenso die davon derivirenden Verbindungen als Imid der Sulfokohlensäure oder des Radicals Sulfocarbonyl aufgefasst werden können.

Wenn nun Thiocyanensäure als $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{S}_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ aufgefasst wird, so ist folgerichtig

das thiocyanensaure Allyl oder das Senföl $\left. \begin{array}{l} \text{C}_2\text{S}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right\} \text{N}$; das Thiosinnamin er-

hält man aber durch Behandlung des Senföls mit Ammoniak, wobei 1 Aeq. Senföl geradeauf 1 Aeq. Ammoniak aufnimmt, und sich in Thiosinnamin verwandelt:



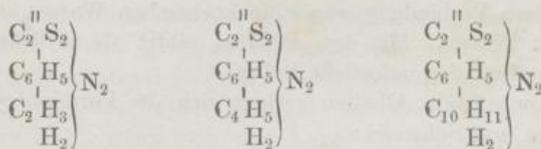
Die Reaction lässt sich typisch in nachstehender Weise versinnlichen:



Das Thiosinnamin krystallisirt in weissen glänzenden Säulen, die bei $70^\circ C.$ schmelzen und sich in höherer Temperatur zersetzen. Dieselben schmecken bitter, und lösen sich in heissem Wasser, so wie in Alkohol und Aether leicht auf. Die Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Mit einigen Säuren geht das Thiosinnamin krystallisirbare, aber wenig beständige Verbindungen ein. Bleioxyd verwandelt es unter Bildung von Schwefelblei in Sinnamin.

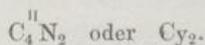
Eigenschaften.

Auch durch Einwirkung von Aethylamin, Methylamin und Amylamin erhält man dem Thiosinnamin correspondirende Verbindungen, nämlich:



Bicyan.

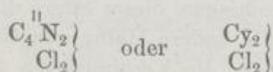
Syn. Zweiatomiges Cyan.



Dieses dem Cyan polymere Radical nimmt man in einigen wenigen Verbindungen an, namentlich dem flüssigen Chloreycan, der Persulfocyan-säure, und endlich in den übrigens bereits S. 478 beschriebenen knall-sauren Salzen.

Bicyanchlorür.

Syn. Flüssiges Chloreycan.



Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von Chlorgas in verdünnte Blausäure, die bis auf $0^\circ C.$ abgekühlt wird, und Behandlung der Flüssigkeit mit Quecksilberoxyd. Man setzt Chlorcalcium zu und destillirt, wobei das Bichloreycan in die Vorlage übergeht.

Bicyanchlorür
(flüssiges
Chlor-
eyan).

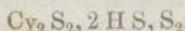
Das Bichloreycan stellt eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit dar, die bei $-6^\circ C.$ fest wird, und bei $15^\circ C.$ siedet. In Wasser ist sie wenig löslich.

Wenn man Chlorgas in verdünnte kalte Blausäure einleitet, so entwickelt sich eine Verbindung von Bicyanchlorür mit Blausäure: $Cy_2 Cl_2, H Cy$, eine leichte, bei etwa $20^\circ C.$ siedende Flüssigkeit, die durch Quecksilberoxyd in Cyanquecksilber und Bicyanchlorür zerlegt wird. Hierauf beruht die Darstellung des Letzteren.

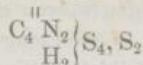
Persulfocyan säure.

Syn. Perthiobicyansäure.

Nach der Radicaltheorie:



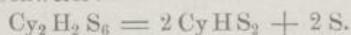
Nach der Typentheorie:



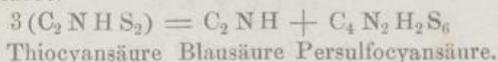
Persulfocyan säure.

Man erhält diese Verbindung durch Behandlung einer gesättigten Auflösung von Schwefelcyanalkium mit überschüssiger concentrirter Salzsäure in Gestalt gelber geruch- und geschmackloser Nadeln. In kaltem Wasser ist diese Verbindung wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Mit den Alkalien bildet sie lösliche, mit den schweren Metalloxyden unlösliche Salze.

Beim Kochen mit Alkalien zerlegt sich die Perthiobicyansäure in Thiocyan säure und Schwefel:



Die Bildung dieser Säure erfolgt unter Austritt der Elemente der Cyanwasserstoffsäure:

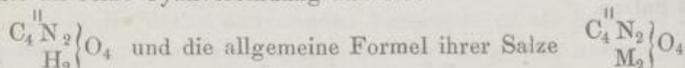


Knallsäure.

Syn. Bicyansäure.

Knallsäure.

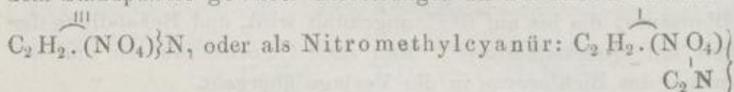
Diese Säure, die im freien Zustande nicht bekannt ist, würde, wenn man sie als reine Cyanverbindung auffasst:



geschrieben werden müssen.

Wir haben aber weiter oben die Gründe angegeben, die dafür sprechen, dass in den Verbindungen dieser Säure die Hälfte des Stickstoffes in Form von NO_4 und die andere Hälfte nur als Cyan enthalten sei.

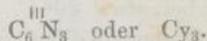
Wir haben demgemäss die Verbindungen der Knallsäure, die von dem Standpunkte gewisser Zersetzungen als Nitracetonitril:



erscheint, bei den Cyanüren der Alkoholradicale abgehandelt.

Tricyan.

Syn. Dreiatomiges Cyan.



Dieses Radical nimmt man in nachstehenden Verbindungen an:

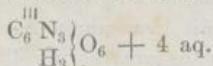
Cyanursäure.

Syn. Tricyansäure.

Nach der Radicaltheorie:



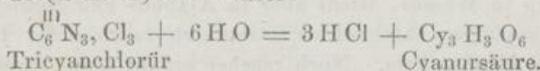
Nach der Typentheorie:



Cyanur-
säure.

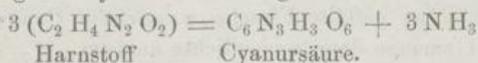
Die Cyanursäure bildet durchsichtige, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternde Krystalle, die geruchlos sind, schwach sauer schmecken und Lackmustinktur röthen. Die Cyanursäure ist ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und Ammoniak.

Die Cyanursäure bildet sich auf mehrfache Weise; man erhält cyanursaures Kali, wenn man eine Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure versetzt; auch entsteht Cyanursäure beim Kochen von Tri-cyanchlorür (s. unten) mit Wasser:



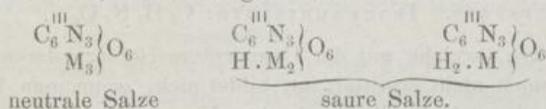
Am einfachsten aber stellt man sie aus dem Harnstoff (Carbamid) dar, indem man denselben vorsichtig so lange erhitzt, bis die anfänglich geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man löst den Rückstand in Kalilauge, und scheidet aus der kalischen Lösung die Cyanursäure durch Salzsäure aus.

Die Bildung der Cyanursäure erfolgt hier nach der Formelgleichung:



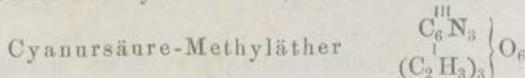
Cyanursäure Salze.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln:



Die Salze der Cyanursäure sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer oder unlöslich. Die cyanursäuren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas, und verwandeln sich in cyansäure Salze.

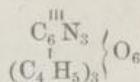
Die Aether der Cyanursäure, namentlich der



Aether der
Cyanur-
säure.

prismatische, bei 140° C. schmelzende Krystalle, und

Cyanursäure-Aethyläther



ebenfalls grosse Krystalle, bei 85° C. schmelzend, werden neben den Cyansäureäthern bei der Destillation von äthyl- und methylschwefelsaurem Kali mit cyansauren Alkalien gewonnen, und verhalten sich überhaupt den Cyansäureäthern vollkommen analog.

Tricyanchlorür.

Syn. Festes Chlorcyan.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



Tricyan-
chlorür.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, bei 140° C. schmelzend und bei 190° C. siedend. Das feste Chlorcyan riecht nach Mäuseexcrementen, löst sich schwierig in Wasser, leicht aber in Alkohol und Aether. Die Lösungen in wässrigem Alkohol zersetzen sich rasch unter Bildung von Salzsäure und Cyanursäure. Noch rascher erfolgt diese Umsetzung beim Kochen des Tricyanchlorürs mit Wasser oder mit Kalilauge. Von Ammoniak wird es in Salmiak und Chloreycanamid: $2\text{NCyH}_2, \text{HCl}$, verwandelt.

Das Tricyanchlorür entsteht aus dem Cyanchlorür, indem Letzteres in zugeschmolzenen Röhren eingeschlossen, allmählich fest und in Tricyanchlorür verwandelt wird. Am leichtesten erhält man es, wenn man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche wasserfreie Cyanwasserstoffsäure giesst und das Gemenge dem Sonnenlichte aussetzt.

Anhang zu den Cyanverbindungen.

Fulminursäure. Isocyanursäure: $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_6$.

Fulminur-
säure.

Diese Säure, welche mit der Cyanursäure isomer, deren rationelle Formel aber noch nicht ermittelt ist, bildet sich, wenn man knallsaures Quecksilberoxyd mit Chloralkalien kocht. Es scheidet sich dabei Quecksilberoxyd ab, und die filtrirte Lösung enthält nun Quecksilberchlorid und fulminursaures Alkali. Die Fulminursäure, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, stellt nach dem Abdampfen ihrer Lösung eine feste gelbliche Masse dar, die beim Erhitzen schwach verpufft. Sie ist in Wasser leicht löslich, und zeigt in wässriger Lösung deutlich sauren Geschmack.

Die Fulminursäure ist eine einbasische Säure, und bildet mit Metalloxyden Salze, die beim Erhitzen gleich der Säure schwach verpuffen.

Das fulminursaurer Kali: $C_6H_2KN_3O_6$, bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind, und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen. Fulminur-
saurer
Kali.

Das fulminursaurer Ammoniak: $C_6H_2(NH_4)N_3O_6$, stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung. Fulminur-
saurer
Ammo-
niak.

M e l l a n.

Syn. Mellon.

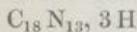


Dieses dreiatomige Radical nimmt man in den sogenannten Mellonverbindungen an, die unter der Einwirkung verschiedener Agentien aus Schwefelcyanmetallen entstehen, wobei der Schwefel der Letzteren theils als Schwefelkohlenstoff, theils als Schwefelmetall austritt.

Mellanwasserstoff.

Syn. Mellonwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:



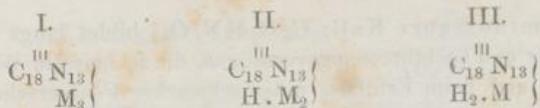
Stark saure, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, welche die Kohlensäure aus kohlen-sauren Salzen austreibt, und sich beim Abdampfen auch im Vacuo zum Theil zersetzt. Mellan-
wasser-
stoff.

Man erhält die Mellonwasserstoffsäure durch Behandlung des Mellanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff.

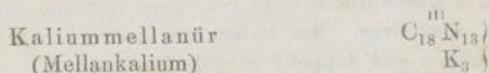
Die Mellonwasserstoffsäure verhält sich wie eine wirkliche, nur eben mehratomige Wasserstoffsäure. Mit Metalloxyden setzt sie sich in Mellanmetalle und Wasser um.

Mellanmetalle.

Dieselben werden, wie bereits oben angedeutet ist, auf mehrfache Weise aus Schwefelcyanmetallen gewonnen. Da die Mellonwasserstoffsäure 3 Aeq. typischen Wasserstoffs enthält, somit eine dreibasische Wasserstoffsäure ist, so ist die allgemeine Formel der Mellanmetalle nicht eine, sondern es sind drei Classen von Mellanmetallen möglich, nämlich: Mellan-
metalle.



Das wichtigste Mellanmetall und der Ausgangspunkt für die übrigen ist das:



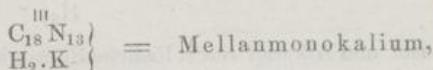
Mellan-
kalium.

Weiche verfilzte, sehr feine seidenglänzende Nadeln, die in ihrem Ansehen die grösste Aehnlichkeit mit schwefelsaurem Chinin zeigen, und 10 Aeq. Krystallwasser enthalten. Das Kaliummellanür ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter in warmem. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter. In Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallwasser, schmilzt in der Rothgluth, und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur in Cyangas, Stickstoffgas und Cyan-
kalium.

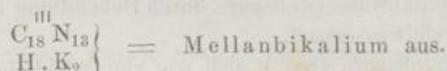
Das Mellankalium bildet sich auf mehrfache Weise, so durch Zusammenschmelzen von Schwefelcyan-
kalium mit Antimon- oder Wismuthchlorür, mit Mellam, oder auch wohl durch einfaches Zusammenschmelzen von Schwefel mit Ferrocyan-
kalium.

Am einfachsten erhält man es durch Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyan-
kalium und Antimonchlorür bis zum Schmelzen des gebildeten Schwefelantimons. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser aus-
gelaut, das gelöste Schwefelkalium mit Bleioxydhydrat entfernt und zur Krystallisation abgedampft.

Giesst man eine mässig verdünnte Auflösung von Mellankalium in warme verdünnte Salzsäure, so erhält man ein Salz von der Formel:



und vermischt man concentrirte Lösungen von Mellankalium mit Essig-
säure, so scheidet sich in Krystallen das Salz:



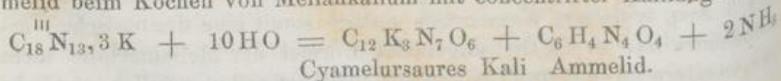
Mellan-
silber.

Das Mellansilber: $C_{18}^{III} N_{13} \left\{ \begin{array}{l} \\ Ag_3 \end{array} \right\}$ ist ein weisser Niederschlag.

Mit den Mellanverbindungen in mehr oder weniger innigem Zusam-
menhange stehen nachstehende Verbindungen:

Cyamelur-
säure.

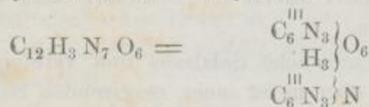
Cyamelursäure: $C_{12} H_3 N_7 O_6$. Diese Säure entsteht neben Am-
melid beim Kochen von Mellankalium mit concentrirter Kalilauge:



Aus dem Kalisalze, durch eine stärkere Säure abgeschieden, stellt die Cyamelursäure einen weissen, in kochendem Wasser löslichen krystallinischen Niederschlag dar. Die Säure ist dreibasisch und enthält demnach drei Aequivalente durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs. Nur die cyamelursäuren Alkalien sind in Wasser löslich.

Durch Kochen mit starken Säuren wird sie in Cyanursäure und Ammoniak verwandelt.

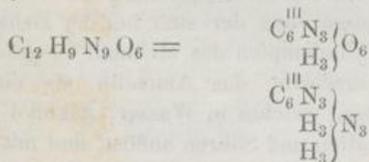
Man könnte die Cyamelursäure als eine Verbindung von Cyanursäure (Tricyansäure) mit Tricyanamid betrachten:



Ammelid (Melanurensäure) $C_{12}H_9N_9O_6$. Bildet sich neben Cyanursäure beim Erhitzen des Mellankaliums mit Kalilauge, — entsteht aber ausserdem noch bei der Behandlung des Ammelins und des Melams mit concentrirten Säuren, und beim Erhitzen des Harnstoffs über seinen Schmelzpunkt.

Ammelid.

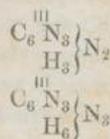
Weisses, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, von Säuren und Alkalien ohne Zersetzung gelöst. Beim Kochen mit Säuren wird es in Cyansäure und Ammoniak verwandelt. Das Ammelid könnte nach obiger von Liebig und Knapp gegebener Formel als eine Verbindung von Cyanursäure mit dem Amide des Tricyans betrachtet werden:



Melam: $C_{12}H_9N_{11}$, nennt man den in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen pulverförmigen weissen Körper, der beim Erhitzen eines Gemenges von Schwefelcyanalkalium und Salmiak, und Behandlung mit Kalilauge erhalten wird, die aus dem Rückstande das Melam auszieht, und beim Erkalten des Filtrats als weisses Pulver fallen lässt. In höherer Temperatur zerfällt es in Ammoniak und Hydromellon.

Melam.

Von kochender Kalilauge wird es unter Ammoniakentwicklung gelöst, beim Erkalten scheidet sich Melamin aus, während Ammelin, Ammelid und Cyanursäure gelöst bleiben. Seine rationelle Formel wäre möglicher Weise:

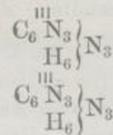


Melamin.

Melamin: $C_{12}H_{12}N_{12}$. Das Melamin bildet sich beim Erhitzen des Cyanamids auf $150^{\circ}C$. (s. dieses), ferner beim Kochen des Melams mit Kalilauge, wobei sich das Melamin ausscheidet.

Das Melamin krystallisirt in glänzenden, farblosen Rhombenocäedern, die in kaltem Wasser schwierig, leichter in kochendem Wasser löslich sind, sich in Alkohol und Aether aber gar nicht lösen. Beim Erhitzen schmilzt das Melamin und zersetzt sich in höherer Temperatur. Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser zuerst in Ammelin, dann in Ammelid und schliesslich in Cyansäure.

Das Melamin ist eine schwache Salzbasis und vereinigt sich mit Säuren zu krystallisirbaren, aber meist sauer reagirenden Salzen. Man könnte sich das Melamin aus der Vereinigung zweier Moleküle des Amids des Tricyans entstanden denken, in welchem Falle seine Formel in folgender Weise typisch dargestellt werden müsste:

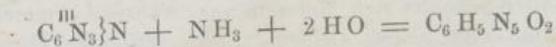


Ammelin.

Ammelin: $C_6H_5N_5O_2$. Diese schwach basische Verbindung entsteht bei der Behandlung des Melams oder Melamins mit caustischen Alkalien oder mit Säuren, und bei der Behandlung des Chloreycanamids mit Kali. Aus der Mutterlauge, aus der sich bei der Behandlung des Melams mit Kalilauge beim Eindampfen das Melamin ausgeschieden hat, durch Essigsäure gefällt, erscheint das Ammelin als ein glänzend weisses krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber in Alkalien und Säuren auflöst, und mit den Säuren krystallisirende Salze bildet, die aber schon durch Wasser zum Theil zersetzt werden.

In höherer Temperatur zersetzt es sich in Cyanursäure, Ammoniak und Hydromellon. Letzteres ist ein gelber pulverförmiger Körper von keiner constanten Zusammensetzung. Säuren und Alkalien verwandeln das Ammelin in Ammelid und Ammoniak.

Das Ammelin enthält die Elemente von Tricyanamid, Ammoniak und Wasser:



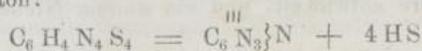
Hydrothiomellon.

Hydrothiomellon. Sulfomellonwasserstoff: $C_6H_4N_4S_2$. Wenn man Chlorgas in eine Auflösung von Schwefelcyankalium leitet, so erhält man einen gelbrothen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_4HN_2S_4$, den man Pseudoschwefelcyan oder auch wohl Persulfocyan genannt hat. Löst man diesen Niederschlag in Kaliumsulfhydrat auf, so entweicht Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, Schwefel scheidet

sich ab und in Lösung bleibt Hydrothiomellonkalium und Schwefelecyan-
kalium. Essigsäure scheidet daraus das Hydrothiomellon ab. Dasselbe
ist eine in kaltem Wasser, Alkohol und Aether unlösliche farb- und
geruchlose Masse, die Lackmus röthet. In kochendem Wasser ist sie
in geringer Menge löslich und scheidet sich beim Erkalten in kleinen
Nadeln ab. Beim Erhitzen zerfällt sie in Schwefelwasserstoff und einen
gelben Rückstand, Säuren zerlegen sie in Schwefelwasserstoff, Cyansäure
und Ammoniak.

*Sie bildet meist gut krystallisirende Salze, von denen die mit den
Alkalien und alkalischen Erden in Wasser löslich sind.

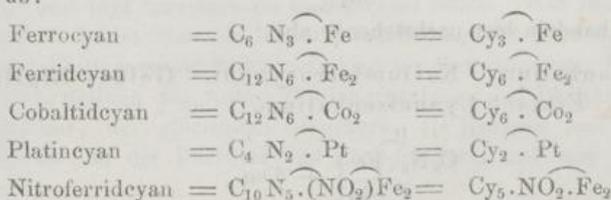
Das Hydrothiomellon enthält die Elemente von Tricyanamid und
Schwefelwasserstoff:



Metallhaltige Haloidradicale.

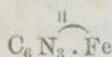
Die Cyanalkalimetalle zeigen gegen gewisse Metalle, wie namentlich
Eisen, Kobalt und Platin, ein eigenthümliches Verhalten. Sie vereinigen
sich damit nämlich zu Verbindungen, in welchen die genannten Metalle
durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachgewiesen werden
können, und die auch kein Cyan als solches mehr enthalten. Man nimmt
daher in diesen Verbindungen gepaarte Radicale an, die Cyan und Eisen,
Cyan und Kobalt, Cyan und Platin in näherer Verbindung enthalten, ähnlich
wie dies bei den Arsenmethyl-, Arsenäthyl-, Stibäthylverbindungen ange-
nommen wird. Wir handeln hier folgende metallhaltige gepaarte Cyan-
radicale ab:

Gepaarte
metall-
haltige
Cyan-
radicale.



Ferrocyan.

Symb. Cfy.

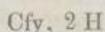


Die wichtigen Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals sind
nachstehende:

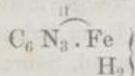
Ferrocyanwasserstoff.

Syn. Ferrocyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie

Ferro-
cyanwas-
serstoff.

Feine weisse Blättchen, in Wasser leicht löslich, daraus aber durch Zusatz von nur wenig Aether gefällt; sie reagirt und schmeckt stark sauer, und wird an der Luft rasch blau, indem sie sich zersetzt. Auch durch Kochen ihrer wässerigen Lösung wird sie zersetzt, indem sich Cyanwasserstoffsäure entwickelt, und ein weisser Niederschlag sich absetzt.

Mit den meisten Basen setzt sie sich sogleich in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

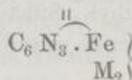
Man erhält die Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zersetzung des Ferrocyankaliums mit rauchender Salzsäure.

Ferro-
cyanme-
talle.

Ferrocyanmetalle.

Man erhält dieselben durch Sättigen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit basischen Metalloxyden, durch Kochen von Berlinerblau und Wasser mit den betreffenden Oxyden, endlich durch Behandlung der betreffenden Oxyde mit der wässerigen Lösung der Cyanalkalimetalle, und auf mehrfach andere Weise.

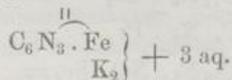
Ihre allgemeine Formel ist:



Wir handeln hier nachstehende ab:

Ferro-
cyan-
kalium.

Ferrocyankalium. Kaliumferrocyanür. Gelbes Blutlaugensalz. Einfach Cyaneisenkalium.



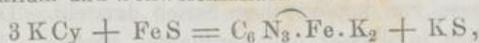
Dieses in praktischer Beziehung sehr wichtige, und im Grossen fabrikmässig dargestellte Salz stellt grosse, meist wohlausgebildete, blass citronengelbe, weiche, glänzende Krystalle des tetragonalen Systems dar, welche einen bitteren Geschmack besitzen, und in Wasser, nicht aber in Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren dieselben leicht ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Blutlaugensalz und zersetzt sich in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoffgas. Das Ferrocyankalium ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure. Mit Schwefel geschmolzen geht es in

Schwefelecyankalium über, durch Chlor wird es in Ferridecyankalium, durch Salpetersäure in Nitroferridecyankalium verwandelt.

Das Ferrocyankalium ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der meisten übrigen Ferrocyanüre. Seine wässerige Lösung gibt mit den Salzen der schweren Metalloxyde häufig charakteristisch gefärbte Niederschläge, und sie wird deshalb als Reagens für mehrere Metalloxyde, wie Eisen- und Kupferoxyd vielfach benutzt.

Das Blutlaugensalz wird, wie bereits oben erwähnt wurde, fabrikmässig dargestellt, und zwar auf folgende Weise: Man verkohlt thierische Stoffe, wie Blut (daher der Name Blutlaugensalz), Horn, Lederabfälle, Wolle, Klauen, Tuchabfälle u. dgl., und schmilzt die so erhaltene stark stickstoffhaltige Kohle mit Pottasche in eisernen Gefässen unter Zusatz von Eisenfeile zusammen. Hierbei entsteht zunächst Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Pottasche stammt. Man laugt hierauf die schwarze Schmelze mit siedendem Wasser aus, wobei sich das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium umsetzt:

Darstellung und Bildung.



und dampft die Lauge zur Krystallisation ein.

Im Kleinen kann das Ferrocyankalium auch durch Kochen von Ferrocyanisen mit Kalilauge dargestellt werden.

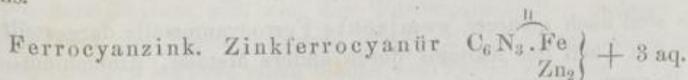
Ferrocyankalium bildet sich auch, wenn Eisenoxyduloxysalze mit Cyankalium einige Zeit digerirt werden.

Hierauf beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure (vergl. S. 470) und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittlung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung, und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyanisen.

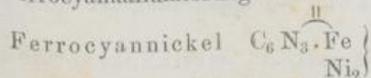
Methode, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen zu erkennen.

Das Blutlaugensalz findet verschiedene Anwendungen. Man benutzt es zur Darstellung des rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus, des Cyankaliums, der officinellen Blausäure, als Reagens auf Eisen- und Kupfersalze, in der Färberei und Zengdruckerei und zum Stählen des Eisens.

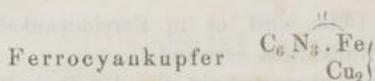
Anwendungen.



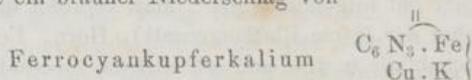
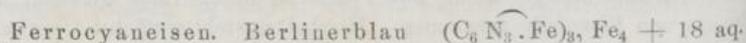
Weisser Niederschlag, der beim Vermischen von Zinkoxydlösungen mit Ferrocyankaliumlösung entsteht.



Grünlich weisser Niederschlag, aus Nickelaufösungen durch Ferrocyankalium gefällt.

Ferro-
cyan-
kupfer.

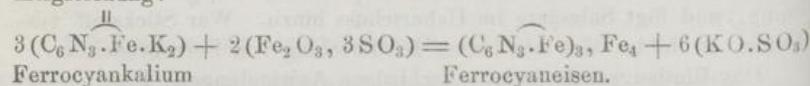
Dunkelpurpurrother Niederschlag, der in Auflösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd oder anderen Kupferoxydsalzen durch Ferrocyankalium entsteht. Er ist für Kupfersalze charakteristisch, und stellt eine sehr empfindliche Reaction auf Letztere dar. Bringt man eine Auflösung eines Kupferoxydsalzes in überschüssige Ferrocyankaliumlösung, so entsteht ein brauner Niederschlag von

Ferro-
cyaneisen.
Berliner-
blau.

Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Strich darstellt. Das Ferrocyaneisen ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak wird es gelöst. Beim Kochen mit Kalilauge liefert es Ferrocyankalium unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat. In höherer Temperatur wird es ebenfalls zersetzt. Wird fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe (ziemlich unrein) in den Handel gebracht, und namentlich in der Oelmalerei und Färberei verwendet.

Wichtige
Reaction
auf Eisen-
oxydsalze
und Theo-
rie dersel-
ben.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankaliumlösungen auch noch bei ausserordentlicher Verdünnung derselben, und es ist deshalb ihre Entstehung eine der empfindlichsten Reactionen auf Eisenoxydsalze. Den dabei stattfindenden Vorgang versinnlicht die Formelgleichung:

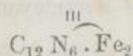


Vermischt man Eisenoxydauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{N}_3\overset{\text{II}}{\cdot}\text{Fe})_2, \text{Fe}_3\text{K}$.

Es sind auch mehrere gemischte Ferrocyanmetalle dargestellt, in welchen ein Theil des Kaliums durch andere Metalle, Ammonium, Natrium, Baryum, Magnesium ersetzt ist. Das oben erwähnte Ferrocyankupferkalium ist ein solches.

Ferridcyan.

Symb. Cfdy.

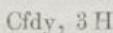


Die für uns wichtigen Verbindungen dieses dreiatomigen Radicals sind nachstehende:

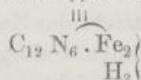
Ferridcyanwasserstoff.

Syn. Ferridcyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:



Nach der Typentheorie:

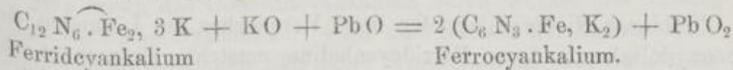


Brännliche Nadeln von herbsaurem Geschmack und sehr leicht zersetzbar.

Ferridcyanwasserstoff.

Wird durch Zersetzung des Ferridcyanbleies mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint:



Ferridcyankalium

Ferrocyankalium.

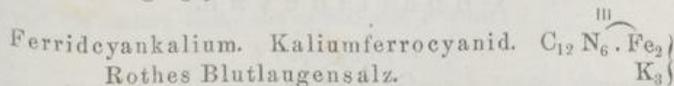
Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kali's sich mit 1 Aeq. Ferridcyankalium zu 2 Aeq. Ferrocyankalium vereinigt, und der so frei gewordene Sauerstoff des Kali's auf das Bleioxyd sich überträgt, welches dadurch in Bleisuperoxyd verwandelt wird.

Ferridcyanmetalle.

Sie unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen dadurch, dass ihre Lösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, dagegen mit Eisenoxydulsalzen sogleich einen blauen von Ferridcyaneisen geben.

Ferridcyanmetalle.

Die Ferridcyanmetalle der Alkalien haben eine gelblich braunrothe Farbe. Der Ausgangspunkt für ihre Darstellung ist das



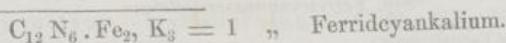
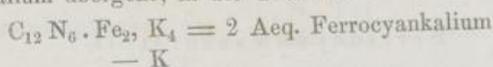
Ferridcyankalium. Kaliumferrocyanid.
Roths Blutlaugensalz.

Ferridcyankalium.

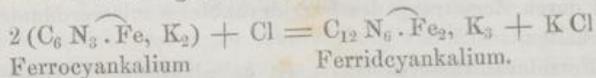
Sehr schöne, grosse morgenrothe, stark glänzende, monoklinometrische Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser

mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie das Ferrocyanium gibt auch das Ferridcyanium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyanüren, in welchen die 3 Aeq. Kalium durch 3 Aeq. des anderen Metalls ersetzt sind, und die zuweilen eine charakteristische Färbung zeigen, daher auch das Ferridcyanium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

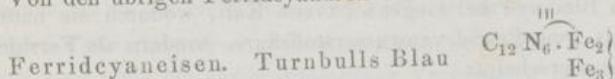
Man erhält das Ferridcyanium, indem man zwei Aequivalenten Ferrocyanium ein Aequivalent Kalium entzieht, wodurch dasselbe in Ferridcyanium übergeht; in der That ist:



Man entzieht das Kalium, indem man in die Lösung des Ferrocyaniums so lange Chlorgas einleitet, bis eine herausgenommene Probe Eisenoxydsalze nicht mehr blau fällt, und hierauf zur Krystallisation verdunstet. Hierbei wird neben dem zuerst auskrystallisirenden Ferridcyanium Chlorkalium gebildet, welches in der Mutterlauge bleibt:



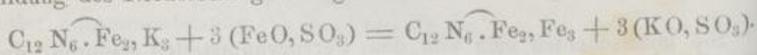
Von den übrigen Ferridcyanüren erwähnen wir:



Ferrid-
cyaneisen.

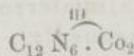
Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydsalzes und von Ferridcyanium entsteht. Getrocknet schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berliner blau sehr ähnlich, und wird unter diesem Namen oder als Turnbells Blau in den Handel gebracht.

Durch die Fällung der Eisenoxydlösungen durch Ferridcyanium wird Letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydsalze. Die Bildung des Niederschlags erfolgt nach der Formelgleichung:



Eisenoxydlösungen werden durch Ferridcyanmetalle nicht gefällt.

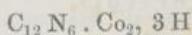
C o b a l t i d c y a n .



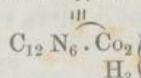
Dieses Radical ist dem vorigen in jeder Beziehung analog.

Cobaltidcyanwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie :



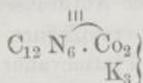
Nach der Typentheorie :



Kleine farblose, glänzende, zerfliessliche Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether nicht löslich. Sie besitzen einen stark sauren Geschmack und sind sehr beständig. Cobaltidcyanwasserstoff.

Man erhält die Cobaltidcyanwasserstoffsäure durch Zerlegung des Cobaltidcyankupfers durch Schwefelwasserstoff.

Cobaltidcyankalium.



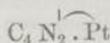
Blassgelbe, denen des Ferridcyankaliums isomorphe Krystalle, in Wasser schwer, in Alkohol gar nicht löslich. Die meisten Metalllösungen werden durch Cobaltidcyankalium gefällt, indem sich unlösliche Cobaltidcyanmetalle bilden. Cobaltidcyankalium.

Die Auflösung des Cobaltidcyankaliums wird durch Kochen mit verdünnten Säuren, durch Chlor bei Gegenwart freier Alkalien, und durch Quecksilberoxyd nicht zerlegt, während die Auflösung des Cyannickels in Cyankalium dadurch zersetzt wird. Es beruht hierauf eine sehr genaue Methode der analytischen Scheidung des Nickels von Kobalt.

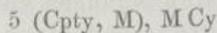
Man erhält das Cobaltidcyankalium durch Kochen der Lösung des Kobaltcyanürs in Cyankalium; wird das Kochen bei Luftabschluss vorgenommen, so entwickelt sich dabei Wasserstoffgas, bei Zutritt der Luft aber findet Sauerstoffabsorption statt.

Platinocyan.

Symb. Cpty.



Dieses einatomige Radical, nimmt man in einer Reihe von sehr interessanten Verbindungen an, die man durch Einwirkung von Cyanalkalien auf Platin erhält, deren Constitution aber noch einige Unsicherheiten darbietet. Es scheint nämlich zwei Reihen derartiger Doppelverbindungen zu geben, deren eine nach der allgemeinen Formel: Cpty, M, worin M ein beliebiges Metall bedeutet, zusammengesetzt ist, während die andere Reihe die auffallende Formel:



geben würde. In den letzteren Verbindungen wären demnach 5 Aeq. der gewöhnlichen Platincyanmetalle mit 1 Aeq. Cyanmetall verbunden.

Wir wollen nur einige dieser Verbindungen, und zwar der ersten Reihe beschreiben.

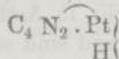
Platinocyanwasserstoff.

Syn. Platincyanwasserstoffsäure.

Nach der Radicaltheorie:

Nach der Typentheorie:

Cpty, H



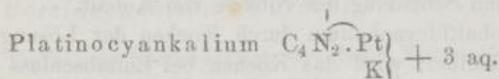
Platino-
cyanwas-
serstoff.

Sternförmig gruppirte Nadeln von blauschwarzer Farbe, die bald Gold- bald Silberglanz zeigen, an feuchter Luft zerfliessen, in Alkohol und Aether leicht löslich sind, und stark sauer reagiren. Die Lösung zerlegt kohlen-saure Salze unter Aufbrausen. Ueber 140° C. erhitzt, zer- setzt sich die Platincyanwasserstoffsäure unter Entwicklung von Blau- säure und Hinterlassung von Platincyanür. Man erhält diese Säure am einfachsten durch Zerlegung des Platincyan-kupfers mit Schwefelwasserstoff.

Platinocyanmetalle.

Platino-
cyan-
metalle.

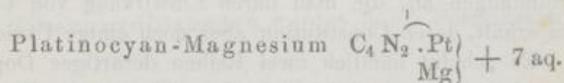
Die Platincyanwasserstoffsäure setzt sich mit den basischen Metall- oxyden sogleich in Wasser und Platinocyanmetalle um. Diese Letzteren zeigen die Erscheinung des Dichroismus in ausgezeichnetem Grade, und daher ein sehr schönes Farbenspiel.



Platino-
cyan-
kalium.

Leicht lösliche lange Nadeln oder stärkere rhombische Säulen von blassgelber Farbe bei durchfallendem und quer auf die Säulenaxe fallen- dem Lichte, in der Richtung der Säulenaxe aber das Licht lebhaft him- melblau reflectirend.

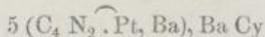
Diese Verbindung bildet sich beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm, und beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankalium. Sie ist der Ausgangspunkt für die Darstellung vieler anderer Platin- cyanüre.



Platino-
cyan-
magne-
sium.

Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Pris- men krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durch- fallenden, und herrlich grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässrige Lösung aber ist beinahe farblos.

Das Baryumsalz von der Formel:

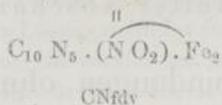


in rhombischen Prismen krystallisirend, hat eine gelbe Körperfarbe, und reflectirt in gewissen Richtungen das Licht mit wunderschön blauer und zeisiggrüner Farbe. Es ist in kaltem Wasser etwas schwierig, in kochendem leicht löslich.

Platino-
cyan-
baryum.

Nitroferriidcyan.

Syn. Nitroprussid.

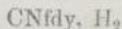


Dieses Radical kann als Ferriidcyan betrachtet werden, in welchem 1 Aeq. Cyan durch 1 Aeq. $N O_2$ ersetzt ist. Es ist zweiatomig. Von seinen Verbindungen erwähnen wir nur:

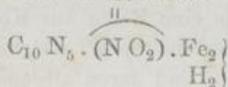
Nitroferriidcyanwasserstoff.

Syn. Nitroprussidwasserstoff.

Nach der Radicaltheorie:

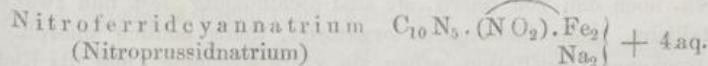


Nach der Typentheorie:



Rothe zerfliessliche Krystalle. Wird durch Zerlegung des Nitroferriidcyansilbers durch Salzsäure erhalten.

Nitroferriid-
cyan-
wasser-
stoff.



Grosse rubinrothe Krystalle des rhombischen Systems, luftbeständig, aber am Sonnenlichte unter Entwicklung von Stickoxyd und Bildung von Ferrocyanen sich zersetzend. Die wässrige Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge.

Nitroferriid-
cyan-
natrium
(Nitro-
prussid-
natrium).

Man erhält das Nitroprussidnatrium, indem man Ferrocyankalium mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau fällt. Man neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Natron, kocht, filtrirt, und bringt zur Krystallisation, wobei zuerst Salpeter, dann Nitroprussidnatrium krystallisirt.

Auch die übrigen löslichen Nitroferriidcyanmetalle haben eine rothe Farbe. Das Nitroferriidcyanatrium ist eines der empfindlichsten Reagentien auf lösliche Schwefelmetalle. Es bringt nämlich, ebenso wie die übrigen löslichen Nitroprusside, in Lösungen, die auch nur eine Spur eines Sulfürs enthalten, eine wunderschöne purpurviolette Färbung hervor.

Wird als
Reagens
auflösliche
Schwefel-
metalle
angewen-
det.