

#### Vierter Abschnitt.

### Haloidradicale.

Der Hauptrepräsentant dieser Radicale ist das Cyan,  $\text{CN}$ , welches Allgemeines. in seinem ganzen Verhalten die Salzbildner: Chlor, Brom und Jod so vollständig nachahmt, dass es von manchen Chemikern in der anorganischen Chemie bei diesen abgehandelt wird. Die Eigenschaften, die wir in ersten Theile dieses Werkes 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.

Durch Polymerisirung des Cyans und Eintritt gewisser Metalle entstehen eigenthümliche metallhaltige Verbindungen, in welchen die Eigenschaften der Metalle so vollständig maskirt sind, dass sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen werden können. Man nimmt in ihnen eigenthümliche metallhaltige Radicale an.

Charakteristisch ist es ausserdem für das Cyan, dass es unter Mitwirkung von Wasser sich sehr leicht in die Carboxylgruppe:  $\text{C}\Theta_2\text{H}$  und Ammoniak umsetzt:



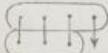
so dass nach gewissen Reactionen die Cyanverbindungen als Ammoniakderivate des Carbonyls, nach anderen dagegen als die Nitrile fetter und anderer Säuren aufgefasst werden können.

## Cyanverbindungen.

Radical Cyan. Symb. Cy. CN'.

Cyan.

Die Structur dieses einwerthigen Radicals kann kaum zweifelhaft sein; indem ein dreiwerthiges Stickstoffatom sich an ein vierwerthiges Kohlenstoffatom anlagert, bleibt eine Verwandtschaftseinheit des letzteren ungesättigt und fungirt daher die Atomgruppe als einwerthiges Radical. Graphisch lässt

sich das Radical Cyan so darstellen: 

Sogenanntes freies Cyan. Dicyan.



Typenformel.



Structurformel.

Nach obiger Formel des sogenannten freien Cyans wäre dieses keinesweg das Radical Cyan, sondern ein gesättigtes Molekül: 

und dies wird einmal begründet durch seine Dampfdichte, die, auf (CN)<sub>2</sub> bezogen, das normale Dampfvolumen (2 Vol.) ergibt, während die Formel CN nur 1 Vol. entsprechen würde. Dann aber stellt die Theorie die Existenzfähigkeit freier Radicale überhaupt in Abrede.

Dicyan  
(Cyanas).

Farbloses, coërcibles 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 Cyanas 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; 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 kohlensaurem Kali leitet. Auch hier steigert die Gegenwart eines Alkalis die Affinität des Stickstoffs zum Kohlenstoff und 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 nascendi* zu versetzen 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 stickstofffreier durch Salpetersäure, bei der trocknen Destillation des oxalsuren 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. 79) 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. Es bleibt dabei 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.

## Cyanwasserstoff. Cyanwasserstoffsäure.

Syn. Blausäure, *Acidum hydrocyanicum*.

Typenformel.



Structurformel.

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, bittermandelöhlähnlichen Geruch und ist ein so furchtbares Gift, dass wenige Tropfen davon genügen, den Tod eines Menschen in einigen Minuten hervorzurufen, ja dass schon

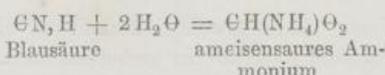
Eigenschaften der wasserfreien Blausäure.

Sie ist eines der furchtbarsten Gifte.

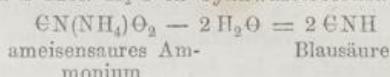
ihre Dämpfe eingeathmet tödtlich wirken können. Angezündet brennt sie mit weisser Flamme, röthet Lackmus, und ist in Wasser und Weingeist in jedem Verhältniss löslich.

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

Durch Behandlung mit starken Säuren und Alkalien geht die Blausäure unter Aufnahme von 2 Mol.  $H_2O$  in Ameisensaures Ammonium über:

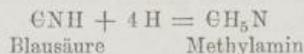


und umgekehrt geht das Ameisensaure Ammonium beim Erhitzen unter Verlust von 2 Mol.  $H_2O$  in Cyanwasserstoffsäure über:



Man kann also Blausäure in Ameisensaures Ammonium verwandeln und umgekehrt. Da man Nitrile (vergl. S. 91) solche Verbindungen nennt, die beim Erhitzen der Ammoniumsalze einbasischer Säuren unter Austritt von 2 Mol. Wasser entstehen, so kann man vom Standpunkte dieser Reaction aus die Blausäure als das Nitril der Ameisensäure betrachten, und demgemäss ihre Formel auch wohl  $\text{CH}'''\text{N}$  schreiben. Das heisst, bei gewissen Reactionen erscheint sie als die Stickstoffverbindung des dreiatomigen Methenyls  $\text{CH}'''$ , bei anderen aber als die H-Verbindung des Radicals Cyan  $\text{CN}$ .

Wasserstoff *in statu nascendi* verwandelt die Blausäure in Methylamin:



Cyanwasserstoff- und Wasserstoffgas über Platinschwarz geleitet, vereinigen sich ebenfalls zu Methylamin, gleichzeitig wird Methylamin-Platincyanoür gebildet.

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 höherem 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.

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

Die Blausäure geht unter Aufnahme von 2  $H_2O$  in Ameisensaures Ammoniak über und dieses kann durch Erhitzen wieder in Blausäure zurückverwandelt werden.

Verdünnte  
officinelle  
Blausäure.

wasser

V

Pflanze

gegen

Apriko

dorn

Traube

Destill

aus de

dalaru

Destill

gewan

T

wechse

Tempe

B

gewöhn

Da

silberc

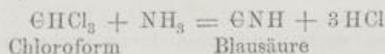
Mit den Metalloxyden setzt sich die Cyanwasserstoffsäure, der Chlorwasserstoffsäure vollkommen analog, in Cyanmetalle und Wasser um.

Vorkommen und Bildung. Ob freie Blausäure als solche im Pflanzen- oder Thierorganismus vorkommt, erscheint sehr zweifelhaft, dagegen geben die Kerne der bitteren Mandeln, der Pfirsiche, Kirschen, Aprikosen, Pflaumen und Quitten, — die Blüten 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 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 und Bildung.

Blausäurehaltige officinelle Präparate.

Theoretisch sehr interessant ist die Bildung der Blausäure bei wechselseitiger Einwirkung von Chloroform auf Ammoniak, in höherer Temperatur und bei starkem Druck:

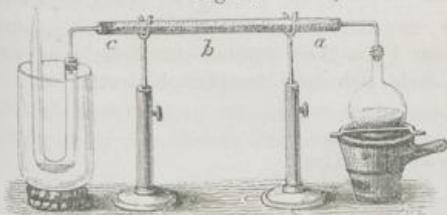


Bei Gegenwart von Alkalien geht die Einwirkung auch schon unter gewöhnlichem Druck vor sich.

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

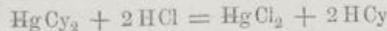
Darstellung der wasserfreien Blausäure.

Fig. 8.

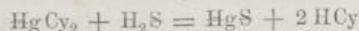


Cyanwasserstoffsäure, um sie von überflüssiger Salzsäure und Wasser zu befreien, zuerst durch eine zur Hälfte mit Marmorstücken, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllte Röhre, — dann aber in eine U-förmige Röhre leitet, die von einer Kältemischung umgeben ist. Fig. 8 versinnlicht den ganzen Apparat.

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. Ferrocyankalium (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 Kühler in Verbindung steht, Fig. 9 und fängt das Destillat in der Flasche B auf. Das Destillat ist von wechselnder Stärke, man verdünnt es, nachdem man seine Stärke ermittelt hat, wenn die Säure als officinelle Säure Anwendung finden soll, mit Wasser, bis es auf eine Stärke von 2 Proc. wasserfreier Blausäure gebracht ist.

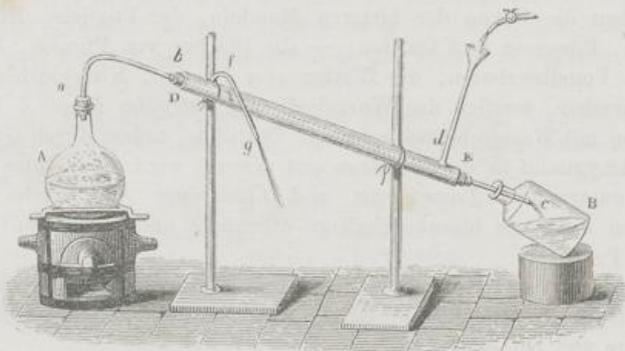
Darstellung der verdünnten Blausäure.

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

Fig. 9.



chemischem Wege, auch wenn nur Spuren davon vorhanden sein sollten, sind folgende Reactionen besonders geeignet.

Man setzt zu der auf Blausäure zu prüfenden Flüssigkeit Eisenoxyduloxylösung, hierauf kaustisches Kali und dann Salzsäure im 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.

### Cyanmetalle.

Cyan-  
metalle.

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

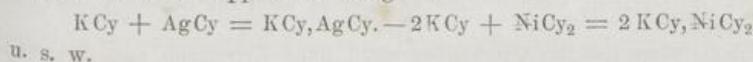
Sie bilden sich nämlich theils direct durch Einwirkung des Cyan-gases auf das Metall, so verbrennt Kalium im Cyangase mit rothem Lichte, — theils indirect durch Umsetzung bei der Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf Metalloxyde:  $M_2O + 2HCy = 2MCy + H_2O$ , sowie durch doppelte Zersetzung:  $AgNO_3 + KCy = AgCy + KNO_3$ .

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 gegläht feuerbeständig, verwandeln sich aber an der Luft gegläht, oder bei gewöhnlicher Temperatur mit Ozon behandelt in cyansaure Salze. Auch mit Metalloxyden gegläht, 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. Die Cyanalkalimetalle bräunen Curcuma und ihre Lösungen zersetzen sich allmählich 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, nur wenige sind in Wasser löslich. Säuren entwickeln aus den Cyanmetallen Blausäure, z. B.:



Eine Eigenthümlichkeit der Cyanmetalle 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, 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 sogenannte gepaarte metallhaltige Radicale entstehen, die nicht mehr Cyan als solches enthalten, wenn sie gleich in nahen Beziehungen zu ihm stehen und deren Verbindungen nicht giftig sind. Metallhaltige Radicale.

Die wichtigeren Cyanmetalle sind:

**Cyankalium. Kalium cyanatum: KCy.** In feuchter Luft zerfliessliche, 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 von Ammoniak und Bildung von ameisensaurem Kalium. Es ist ein vielfach gebrauchtes Reductionsmittel, indem es unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in cyansaures Kalium übergeht. Cyankalium

Das Cyankalium bildet sich durch Verbrennen des Kaliums in Cyangas, beim Glühen von Kalium oder kohlensaurem Kali mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen, sowie auf andere Weise mehr. Es wird durch Glühen von Blutlaugensalz, Ferrocyankalium (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 kohlensaurem Kali in einem eisernen Tiegel.

- Cyan-natrium.** **Cyannatrium:**  $\text{NaCy}$ , verhält sich in allen Stücken dem Cyankalium so ähnlich, wie das Chlornatrium dem Chlorkalium.
- Cyanam-monium.** **Cyanammonium:**  $(\text{NH}_4)\text{Cy}$ . Farblose Würfel, bei  $36^\circ\text{C}$ . 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, und bildet sich auch, wenn Ammoniakgas über rothglühende Kohle geleitet wird.
- Cyannickel.** **Cyannickel:**  $\text{NiCy}_2$ . Apfelgrüner Niederschlag, durch Fällung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Cyankalium erhalten, unlöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Cyankalium zu einem Doppelsalze.
- Cyanzink.** **Cyanzink.** *Zincum cyanatum:*  $\text{ZnCy}_2$ . Weisser Niederschlag durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Cyankalium dargestellt. Giebt ebenfalls mit Cyankalium ein Doppelsalz.
- Cyanqueck-silber.** **Cyanquecksilber. Quecksilbercyanid.** *Hydrargyrum cyanatum:*  $\text{HgCy}_2$ . Das Cyanquecksilber stellt grosse, farblose, quadratische Säulen dar, die an der Luft unveränderlich sind, sich in Wasser, aber auch, wemgleich 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 Arzneimittel angewendet.
- Das Cyanquecksilber verbindet sich mit Chlor-, Brom- und Jodmetallen zu Doppelsalzen, die krystallisirbar sind, und auf 2 Mol. Cyanquecksilber 1 Mol. Chlor-, Brom- oder Jodmetall enthalten. Auch mit 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.** **Cyansilber:**  $\text{AgCy}$ . 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 ebenfalls 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 Paracyanmetall zurück.
- Kupfer-cyanür und Cyanid.** **Kupfercyanür:**  $\text{Cu}_2\text{Cy}_2$ , und **Kupfercyanid:**  $\text{CuCy}_2$ . 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.
- Goldcyanür und Cyanid.** **Goldcyanür:**  $\text{AuCy}$ , und **Goldcyanid:**  $\text{AuCy}_3$ . Eine möglichst neutrale Chlorgoldlösung mit einer heissen concentrirten Cyankaliumlösung vermischt, setzt farblose Krystalle einer Doppelverbindung ab, aus der durch stärkere

Säure  
ist in  
gelöst,  
kalium  
aus we  
liches  
Sän

D  
der L.  
schwer  
Einige  
sie bes

Cy  
durch A  
nickels  
gelbe K  
scheidu  
Säuren  
ziehung

Cy  
dieses  
Eindam  
galvanis  
Strom i  
compact  
Die  
sonnene  
officin

Ver  
säure m  
Auflösu  
die beim  
gebildet  
kalium:  
wo sich  
weiter z  
Cyansilb  
anwende  
genau g  
kann m  
officinell  
theile S  
Blausäur  
z. B., w  
selben  
v. Go

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.

Sämmtliche einfache Cyanmetalle sind heftige Gifte.

### Doppelcyanmetalle.

Dieselben bilden sich beim Vermischen von Cyankaliumlösung, oder der Lösungen der Cyanalkalien überhaupt, mit den Cyanüren einiger schweren Metalle, wie bereits oben S. 415 auseinandergesetzt wurde. Einige davon bieten ein besonderes praktisches Interesse dar, weshalb wir sie besonders erwähnen:

Doppelcyanmetalle.

**Cyankalium-Cyannickel, Cyannickelkalium:**  $\text{NiCy}_2, 2\text{KCy}$ , bildet sich durch Auflösen des durch Cyankalium aus Nickeloxydulsalzen gefällten Cyannickels in überschüssigem Cyankalium. Beim Verdampfen scheiden sich orangefarbene Krystalle der Doppelverbindung aus. Durch Säuren wird sie unter Abscheidung von Cyannickel zersetzt, welches beim Sieden mit überschüssigen Säuren in Nickeloxydulsalz übergeht. Dieses Verhalten ist in analytischer Beziehung wichtig.

Cyannickelkalium.

**Cyankalium-Cyansilber, Cyansilberkalium:**  $\text{AgCy}, \text{KCy}$ . 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.

Cyansilberkalium dient als galvanische Versilberungsflüssigkeit.

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

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

Versetzt man nämlich ein genau gemessenes Volumen der officinellen Blausäure mit Kali bis zur vollkommenen Sättigung und fügt hierauf eine titrirte 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:  $\text{AgCy}, \text{K}_2\text{Cy}_2$ , vereinigt, die löslich ist. Von dem Augenblicke an aber, wo sich sämmtliches Cyan in dieser Doppelverbindung befindet, bringt jeder weiter zugesetzte Tropfen von Silberlösung einen bleibenden Niederschlag von Cyansilber hervor. Kennt man daher den Gehalt der Silberlösung, die man anwendet, ist dieselbe titrirte und setzt man dieselbe aus einer Bürette der 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 in der verbrauchten Lösung werden nämlich in der geprüften Blausäure 54 Gewichtstheile (2 Mol.) wasserfreie Säure enthalten sein. Wäre z. B., wie es zweckmässig ist, die Silberlösung so titrirte, dass 1000 CC. derselben 10,8 Grm. Silber enthielten, so entspräche 1 CC. 0,0108 Grm. Silber

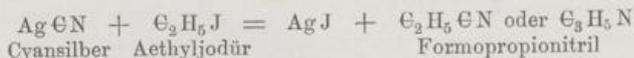
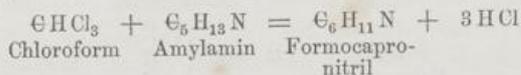




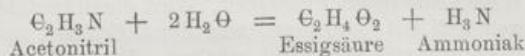
Isomere Nitrile durch die Einwirkung des Chloroform auf Aminbasen, sowie des Cyansilbers auf die Jodüre der Alkoholradicale erhalten.

Formonitrile. Isomere Nitrile. Durch Einwirkung von Chloroform auf die Aminbasen der Alkoholradicale (Methylamin, Amylamin, Aethylamin, Phenylamin etc.) bei Gegenwart von Alkalien, sowie bei der Behandlung von Cyansilber mit den Jodüren der Alkoholradicale, erhält man mit den soeben erläuterten Haloidäthern des Cyans oder Nitrilen isomere Verbindungen, die sich übrigens auch bei der gewöhnlichen Darstellung der ersteren (Behandlung von Cyankalium mit methyl-, äthyl- etc. schwefelsaurem Kalium) neben diesen in geringer Menge bilden.

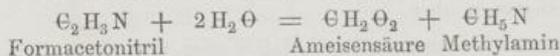
Ihre Bildung aus Chloroform und Aminbasen, sowie aus Cyansilber und den Jodüren der Alkoholradicale erläutern nachstehende Formelgleichungen:



Diese isomeren Nitrile zerfallen nicht wie die primären unter Mitwirkung des Wassers in die entsprechenden Säuren und Ammoniak, wie z. B.:



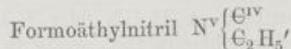
sondern in Ameisensäure und eine Aminbase:



was auch ihre vorgeschlagene Bezeichnung „Formonitrile“ ausdrücken soll. Durch Behandlung der Salze der betreffenden Aminbasen mit Phosphorsäureanhydrid lassen sie sich nicht gewinnen.

Von den primären Nitrilen unterscheiden sie sich weiterhin sehr wesentlich durch niedrigere Siedepunkte, durch höchst widerliche penetrante Gerüche und durch sehr giftige Eigenschaften. Sie sind hierin wahre Homologe der Blausäure.

Ihre Structur ist noch controvers; einige Chemiker nehmen darin fünfwerthigen Stickstoff an und schreiben demgemäss ihre Formeln:

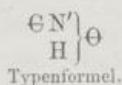


Auch Cyanüre von Säureradicalen sind dargestellt, so:

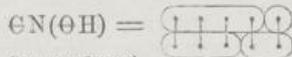
Acetylcyanür.

Acetylcyanür:  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'$ . Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Cyansilber auf Acetylchlorür bei höherer Temperatur. Farblose, bewegliche, bei 93° C. siedende, in Wasser unter Zersetzung lösliche, nach Blausäure und Essigsäure riechende Flüssigkeit. In Berührung mit Kali oder mit Natrium, verwandelt es sich ohne Aenderung der Zusammensetzung in ein in Wasser unlösliches Oel, dasselbe gesteht bei der Berührung mit einem spitzen Gegenstand zu einer krystallinisch-strahligen Masse.

## Cyansäure.



Typenformel.

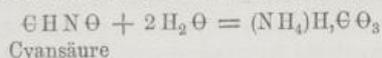


Structurformel.

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° 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.

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:  $2\text{CN} + \text{K}_2\Theta = \text{K}_2\text{CN} + \text{CN}(\Theta\text{K})$ . Cyansaure Salze bilden sich bei der Oxydation des Cyankaliums durch Schmelzen an der Luft, Behandlung mit Ozon, oder andere Oxydationsmittel.

Bildung und Darstellung.

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 erkälteten Vorlage zu verdichten.

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

Cyansaure Salze.

Cyansaures  
Kalium.

**Cyansaures Kalium:**  $\text{CN}(\Theta\text{K})$ . Glänzende, denen des chlorsauren Kalis ähnliche Krystallblättchen, die sich in Wasser leicht lösen, aber sich in wässriger Lösung, besonders rasch in der Wärme, in Ammoniak und kohlen-saures Kali umsetzen. Dieselbe Zersetzung erleidet das Salz, wenn es in feuchter Luft liegt. Beim Erhitzen schmilzt es und geht mit leicht reducirbaren Oxyden in Berührung, in kohlen-saures Kali über.

Die einfachste Methode seiner Darstellung besteht darin, dass man gut entwässertes Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) mit seinem halben Gewicht trocknen 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.

Cyansaures  
Ammonium.

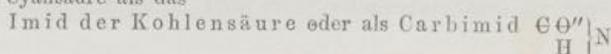
**Cyansaures Ammonium:**  $\text{CN}(\Theta\text{NH}_4)$ . Diese Verbindung, die durch unmittelbare Einwirkung des Ammoniakgases auf Cyangas gebildet wird, aber auch durch Umsetzung des cyansauren Kalis mit schwefelsaurem Ammonium erhalten werden kann, stellt eine weisse, in Wasser und Weingeist lösliche krystallinische Masse dar. Dampft man die Lösungen ab, so krystallisirt aus der eingeengten 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.

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

Auch bei dieser Umlagerung macht sich wieder das Doppelgesicht der Cyanverbindungen und ihre nahe Beziehung zum Carbonyl und dem Ammoniaktypus geltend, denn der Harnstoff enthält unzweifelhaft das Radical Carbonyl  $\Theta\Theta''$ .

Die Cyansäure kann auch als Carbimid aufgefasst werden.

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



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

Aether der  
Cyansäure.

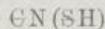
Von Aethern der Cyansäure sind cyansaures Methyl, cyansaures Aethyl, cyansaures Amyl dargestellt. Es sind sehr flüchtige, durchdringend riechende Flüssigkeiten, welche bei der Destillation von cyansaurem Kali und den Kalisalzen der betreffenden Aetherschwefelsäuren erhalten werden. Bei der Behandlung mit Alkalien zerfallen sie in Kohlensäure und die Aminbase des Alkoholradicals.

### Thiocyansäure.

Syn. Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Früher nahm man in dieser Verbindung und ihren Derivaten ein eigenes Radical,  $\Theta\text{NS}'$ , Schwefelcyan oder Rhodan an, bei dem gegenwärtigen

Standpunkte der Theorie ist diese Annahme überflüssig, der Name Schwefelcyan oder Rhodanverbindungen aber geblieben.

Farblose, ölige Flüssigkeit von stark saurer Reaction, saurem Geschmack und stechendem, an den der Essigsäure erinnernden Geruch. Die Thiocyan säure. Die Thiocyan säure löst sich in Wasser und geht bei der Destillation mit Wasser mit diesem unzersetzt über. Sie ist, wie ihre Formel lehrt, einbasisch.

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

**Thiocyan saure Salze.** Schwefelcyanmetalle. Die thiocyan sauren 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 mekonsäuren 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.

**Thiocyan saures Kalium.** Schwefelcyankalium:  $\text{CN}(\text{SK})$ . 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. Schwefelcyankalium.

Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Blutlaugensalz (Ferrocyan kalium), kohlen saurem Kali und Schwefel und Auskochen der geschmolzenen Masse mit Weingeist.

Es wird als Reagens auf Eisenoxydsalze gebraucht.

**Thiocyan saures Natrium.** Schwefelcyannatrium:  $\text{CN}(\text{SNa})$ . Sehr zerfliessliche, rhombische, farblose Tafeln, in Wasser und Weingeist leicht löslich. Schwefelcyannatrium

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.

**Thiocyan saures Ammonium.** Schwefelcyanammonium:  $\text{CN}(\text{SNH}_4)$ . 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 (vergl. S. 414). Schwefelcyanammonium.

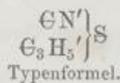
Auch durch Zersetzung von Schwefelcyankupfer mit Schwefelammonium kann man Schwefelcyanammonium erhalten.

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

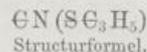
Von den Aethern der Thiocyan säure ist nachstehender von Interesse:

## Thiocyansäure-Allyläther.

Syn. Schwefelcyanallyl, Rhodanallyl, Allylsulfocyanür, Aetherisches Senföl, *Oleum Sinapis aethereum*.



Typenformel.

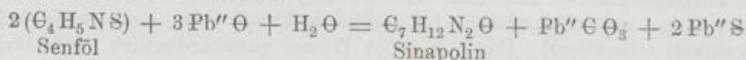


Structurformel.

Thiocyan-  
säure-Allyl-  
äther.  
Aetheri-  
sches  
Senföl.

Farblose, allmählich aber gelb 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.

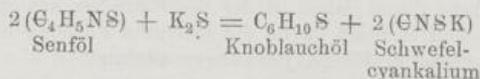
Das Senföl liefert mehrere interessante Derivate. So vereinigt es sich mit Ammoniak zu einer schwefelhaltigen organischen Base: dem Thiosinnamin:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$  (s. unten). Mit Aethylamin und ähnlichen Basen vereinigt es sich ebenfalls, durch Alkalien und Bleioxyd aber wird es in Diallylcarbamid (Sinapolin):  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ , Schwefelmetall und kohlen-saures Salz verwandelt:



Durch weingeistige Kalilösung geht das Senföl in Cyanallylsulfhydrat:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{NS}$ , über.

Mit Schwefelmetallen und Sulfhydraten vereinigt sich das Senföl zu eigenthümlichen, leicht zersetzbaren Salzen.

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

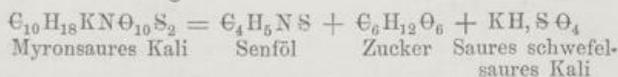


Quecksilber und Kupfer färben sich in Berührung mit Senföl schwarz, mehrere Metallsalze werden dadurch gefällt.

Vorkom-  
men, Bil-  
dung und  
Darstellung.

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 des myronsauren Kalis (s. weiter unten) unter der Einwirkung eines in den Senfsamen vorkommenden eiweissartigen Fermentes: des Myrosins. Das myronsaure Kali, welches die Elemente des Senföls,

des Traubenzuckers und des sauren schwefelsauren Kalis enthält, zerfällt dabei in diese Verbindungen:

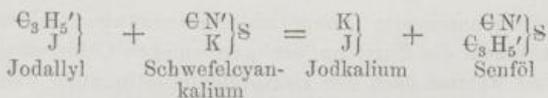


Daher rührt es, dass die Senfsamen vollkommen geruchlos sind, während der Geruch nach Senföl auftritt, wenn die Samen mit Wasser verrieben werden und dass dieser Geruch mit der Dauer der Einwirkung des Wassers bis zu einer gewissen Gränze zunimmt; daher rührt es ferner, dass man kein Senföl erhält, wenn 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.

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

Senfteig, *Sinapismus*.

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

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 Thiocyan säure als das Imid der Sulfokohlensäure, des Schwefelkohlenstoffs:



Thiocyansäure



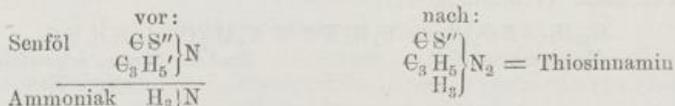
Imid des Schwefelkohlenstoffs

Bei gewissen Reactionen liefert die Cyansäure Ammoniak und Kohlensäure, die Thiocyansäure Ammoniak und Sulfokohlensäure (Schwefelkohlenstoff). Dieser Auffassung entspricht auch die Bildung des

Thiosinamins, eines krystallisirbaren Körpers von schwach basischen Eigenschaften, dessen empirische Formel  $C_4H_5N_2S$  ist. Man erhält es durch Behandlung des Senföls mit Ammoniak, wobei einfache Addition beider

Thiosinamin.

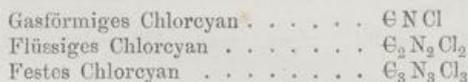
Moleküle stattfindet. Die Reaction lässt sich typisch in nachstehender Weise versinnlichen:



**Cyansulfid.** Auch ein **Cyansulfid**, gewissermaassen das Anhydrid der Thiocyanensäure, ist durch Behandlung von Jodcyan mit thiocyanurem Silber, sowie durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Cyanquecksilber dargestellt.

### Verbindungen des Cyans mit Chlor, Brom und Jod.

**Chlorcyan.** **Chlorcyan:**  $\text{CNCl}$ . Während nach früheren Versuchen drei Verbindungen des Cyans mit Chlor angenommen wurden, von denen die eine gasförmig, die andere flüssig und die dritte fest sein sollte und deren Formeln man



auf Grund vorgenommener Dampfdichtebestimmungen schrieb, ist nach neueren Versuchen die Existenz des gasförmigen Chlorcyans zweifelhaft geworden und kommt nach der Dampfdichtebestimmung dem flüssigen Chlorcyan die Formel  $\text{CNCl}$  zu.

Das flüssige Chlorcyan erhält man, wenn man Chlorgas in eine Auflösung von Cyanquecksilber, oder in wasserfreie Blausäure einleitet. Es ist eine farblose, durchdringend riechende sehr flüchtige Flüssigkeit, welche im reinen Zustande sich unzerstört hält, wenn unrein aber, sich in festes Chlorcyan verwandelt. Letzteres bildet sich auch bei der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Cyanursäure (s. u.).

**Jod- und Bromcyan.**

**Jod- und Bromcyan,**  $\text{CNJ}$  und  $\text{CNBr}$ , sind feste, durchdringend riechende feste Körper.

**Cyanamid.** Auch ein **Cyanamid,**  $\left. \begin{array}{c} \text{CN}' \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$  oder  $\text{CN}(\text{NH}_2)$ , und secundäre

Amide des Cyans sind dargestellt, aber ohne praktisches Interesse.

Das Cyan zeigt, wie schon das Chlorcyan zeigt, grosse Neigung sich zu polymerisiren, d. h. sich zu zusammengesetzteren Molekülen anzuhaufen; eine derartige Verbindung ist die

Cyanursäure.

Syn. Trieyansäure.

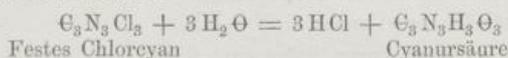


**Cyanursäure.**

Die Cyanursäure bildet durchsichtige, an der Luft unter Verlust ihres Krystallwassers verwitternde Krystalle, die geruchlos sind, schwach

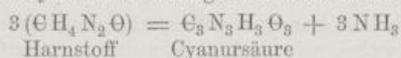
sauer schmecken und Lackmustinktur röthen. Die Cyanursäure ist ziemlich schwierig in kaltem Wasser, leichter in heissem und in Alkohol und Aether löslich. Beim Erhitzen verwandelt sie sich in Cyansäure, mit starken Säuren anhaltend gekocht, in Kohlensäure und Ammoniak.

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 festem Chloreycan mit Wasser:

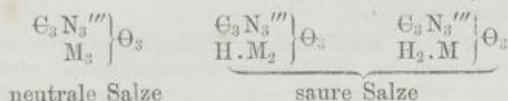


Am einfachsten aber stellt man sie aus dem Harnstoff dar, indem man denselben vorsichtig so lange erhitzt, bis die anfänglich geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man löst den Rückstand in Kalilauge und scheidet aus der kalischen Lösung die Cyanursäure durch Salzsäure aus. Darstellung.

Die Bildung der Cyanursäure erfolgt hier nach der Formelgleichung:

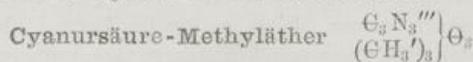


Cyanursaure Salze. Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und bildet daher drei Reihen von Salzen, von den allgemeinen Formeln: Cyanur-saure Salze.



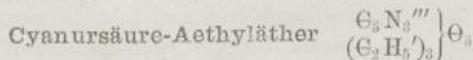
Die Salze der Cyanursäure sind meist krystallisirbar, die der Alkalien in Wasser löslich, die übrigen schwer- oder unlöslich. Die cyanursauren Alkalien entwickeln beim Schmelzen Cyansäure, cyansaures Ammoniak und Stickgas, und verwandeln sich in cyansäure Salze.

Die Aether der Cyanursäure, namentlich der



Aether der  
Cyanur-  
säure

prismatische, bei 140°C. schmelzende Krystalle und



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

Zu den polymeren Cyanverbindungen gehören weiterhin:

Knallsäure:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Diese Verbindung kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in ihren Salzen, den knallsauren Salzen, welche 1 At. oder 2 At. Metall enthalten, sonach die allgemeine Formel  $\text{C}_2\text{HMN}_2\text{O}_2$  oder  $\text{C}_2\text{M}_2\text{N}_2\text{O}_2$  besitzen. Die Knallsäure ist demnach eine zweibasische Säure. Ueber ihre Constitution ist man noch zu keiner Einigung gelangt; sicher ist nur, dass in den knallsauren Salzen nur ein Knallsäure.

Theil des Stickstoffs als Cyan enthalten ist, während der andere als  $N\Theta_2$  d. h. als Untersalpetersäure darin vorkommt. Sie sind also Cyan enthaltende Nitrokörper.

Man erhält die knallsauren Salze durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkohol bei Gegenwart eines Silber- oder Quecksilbersalzes. Die knallsauren Salze explodiren durch Stoss, Erhitzen oder durch blosser Berührung mit Schwefelsäure mit grosser Heftigkeit. Schwefelammonium zersetzt sie in Harnstoff und in Thiocyanensäure. Mit Chlorgas geben sie Cyanchlorür und Chlorpikrin:  $C(N\Theta_2)Cl_3$ .

Die wichtigeren knallsauren Salze sind folgende:

Knall-  
quecksilber

Knallsaures Quecksilber, Knallquecksilber:  $C_2HgN_2\Theta_2$ . 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.

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

dient zur  
Füllung  
der Zünd-  
hütchen.  
Knallsilber.

Knallsaures Silber, Knallsilber:  $C_2Ag_2N_2\Theta_2$ . Weisse Nadeln, der obigen Verbindung auch in den Löslichkeitsverhältnissen gleichend. Das Knallsilber kann bis  $100^\circ C.$  erhitzt werden, in höherer Temperatur aber, so auch 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.

Fulminur-  
säure.

Fulminursäure. Isocyanursäure:  $C_3H_3N_3\Theta_3$ . 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.

Fulminur-  
saures  
Kali.

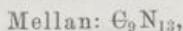
Das fulminursaure Kali:  $C_3H_2KN_3\Theta_3$ , bildet lange Säulen von starkem Glanz und Lichtbrechungsvermögen, die in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Erhitzen unter schwacher Feuererscheinung verglimmen.

Fulminur-  
saures  
Ammoniak.

Das fulminursaure Ammoniak:  $C_3H_2(NH_4)N_3\Theta_3$ , stellt ebenfalls Krystalle von ausserordentlicher Schönheit dar, die dem klinorhombischen System angehören. Sie haben ein hohes Lichtbrechungs- und Zerstreungsvermögen und doppelte Strahlenbrechung.

Bei der Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure liefert die Fulminsäure Trinitroacetonitril:  $C_2(N\Theta_2)_3N$ .

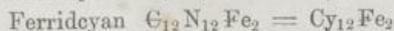
**Mellanverbindungen.** Aus den Schwefelcyanmetallen erhält man bei verschiedenen Einwirkungen eigenthümliche stickstoffhaltige, höchst complicirt zusammengesetzte Verbindungen, bei deren Bildung der Schwefel des Schwefelcyans theils als Schwefelkohlenstoff, theils als Schwefelmetall austritt und in welchen man das Radical



annimmt und sie daher als Mellanverbindungen bezeichnet. Ihre Structur ist noch unerforscht und da sie praktisches Interesse vorläufig auch nicht beanspruchen können, so mag hier ihre Erwähnung genügen.

#### Sogenannte Metallradicale.

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 angenommen wird. Doch ist die eigentliche Structur dieser merkwürdigen Verbindungen noch sehr im Dunkeln und darüber unter den Chemikern vielfache Meinungsverschiedenheit. Die allgemeiner angenommenen derartigen hypothetischen Radicale sind:



Ausserdem ist auch ein dem Ferridecyan analoges Cobaltidecyan,  $C_{12}N_{12}Co$ , und ein Platinocyan in Verbindungen supponirt. Die Zusammensetzung des letzteren ist durch die Formel  $C_4N_4Pt$  ausgedrückt. Doch bietet die Constitution dieser Verbindungen noch viel Räthselhaftes dar.

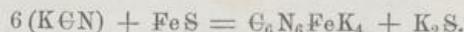
#### Ferrocyanverbindungen.

Radical Ferrocyan:  $C_6N_6Fe^{IV}$ . Symbol Cfy.

Der Ausgangspunkt für alle übrigen Verbindungen dieses vierwerthigen Radicals ist das Blutlaugensalz.

**Ferrocyankalium.** Gelbes Blutlaugensalz:  $\left. \begin{matrix} \text{C}_6\text{N}_6\text{Fe}^{\text{IV}} \\ \text{K}_4 \end{matrix} \right\} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Wenn man thierische stickstoffhaltige Kohle (z. B. Blutkohle) mit Potasche und Eisenfeile verschmilzt (am besten in eisernen Tiegeln), so entsteht Cyankalium und Schwefeleisen, dessen Schwefel von den schwefelsauren Salzen der Potasche stammt. Beim Auslaugen der Schmelze mit Wasser setzt sich nun das Cyankalium mit dem Schwefeleisen in Ferrocyankalium und Schwefelkalium um und beim Eindampfen krystallisirt ersteres Salz aus:



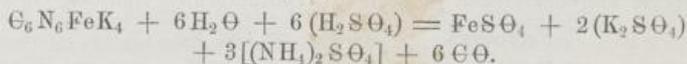
Ferrocyan-  
kalium.

Das 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. Es ist als solches nicht giftig. Verdünnte Säuren aber entwickeln daraus Blausäure.

Hierauf beruht die Darstellung der verdünnten Blausäure (vergl. S. 413). Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Blutlaugensalz erhält man übrigens nicht alles Cyan als Blausäure, sondern es bleibt ein Theil desselben in der Verbindung:  $2(\text{KCN})\text{Fe}_2\text{C}_4\text{N}_4$ , welche von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen wird, im Rückstande. Der Vorgang wird durch nachstehende Formelgleichung ausgedrückt:



Erhitzt man das Blutlaugensalz mit concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich reines Kohlenoxydgas:



Mit Schwefel geschmolzen geht das Ferrocyankalium in Schwefelcyankalium 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 wässrige Lösung giebt 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.

Darstellung  
und Bil-  
dung.

Ausser der Eingangs erwähnten Methode erhält man auch Blutlaugensalz, wenn man Cyankalium mit Eisenvitriol in Lösung zur Krystallisation bringt, oder wenn man Cyankaliumlösung mit Eisenfeile sieden lässt, wobei sich das Metall unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Auch durch Kochen von Berlinerblau mit Kalilauge kann Ferrocyankalium im Kleinen dargestellt werden.

Auf der Bildung des Ferrocyankaliums beim Digeriren von Eisenoxydulösungen mit Cyankalium beruht eine Methode der Entdeckung der Blausäure

(vergl.  
Verbin-  
stanz m  
digerirt  
fügt Sal  
ein blau  
Das  
zur Dar  
der offic  
Färberei

Du

Fe

als weis

Du

Fe

als grün

Du

Fe

als dun

ristisch,

Du

Fe

Di

Auflösu

stalt ein

blaue M

unlöslic

saurem

lauge li

In höh

dargest

und nar

Di

lösunge

ist desh

Eisenox

Formelg

3

3

Ver

erhält m

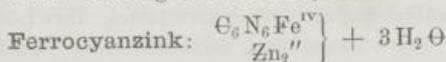
(vergl. S. 414) und eine solche zur Erkennung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Man erhitzt nämlich zur Ermittlung des letzteren die Substanz mit einem Stückchen Kalium, laugt den Rückstand mit Wasser aus, digerirt das Filtrat mit einer etwas eisenoxydhaltigen Eisenvitriollösung und fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu. War Stickstoff vorhanden, so bildet sich ein blauer Niederschlag von Ferrocyan-eisen.

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 Zeugdruckerei und zum Stählen des Eisens.

Anwendungen.

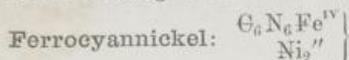
Durch Fällung eines Zinkoxydsalzes mit Ferrocyankalium erhält man:



Sonstige Ferrocyanmetalle.

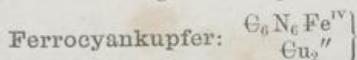
als weissen amorphen Niederschlag.

Durch Fällung eines Nickeloxydsalzes:



als grünlich weissen Niederschlag.

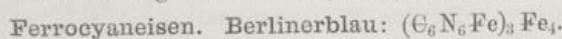
Durch Fällung eines Kupferoxydsalzes:



Ferrocyan-kupfer.

als dunkelpurpurrothen Niederschlag. Er ist für Kupfersalze charakteristisch, und stellt eine sehr empfindliche Reaction auf Letztere dar.

Durch Fällung eines Eisenoxydsalzes oder des Eisenchlorids:

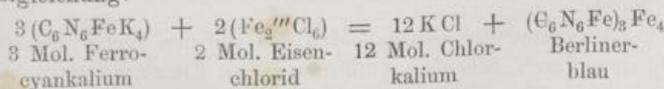


Diese auch technisch wichtige Verbindung bildet sich, wenn man die Auflösungen von Eisenoxydsalzen und Ferrocyankalium vermischt, in Gestalt eines schön dunkelblauen Niederschlags, der getrocknet eine dunkelblaue Masse von kupferrothem Strich darstellt. Das Ferrocyan-eisen ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von Oxalsäure und weinsaurem Ammoniak wird es gelöst (blaue Dinte). 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.

Ferrocyan-eisen. Berlinerblau.

Diese Verbindung erzeugt sich aus Eisenoxyd- und Ferrocyankalium-lösungen 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:

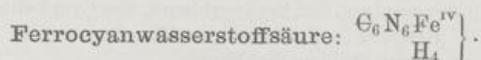
Wichtige Reaction auf Eisenoxydsalze und Theorie derselben.



Vermischt man Eisenoxydulauflösungen mit Ferrocyankaliumlösung, so erhält man einen weissen, an der Luft blau werdenden Niederschlag.

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.

Behandelt man Ferrocyankalium mit rauchender Salzsäure, so erhält man:



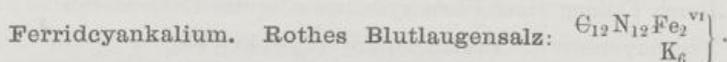
Ferrocyanwasserstoff.

Feine weisse Blättchen, leicht löslich in Wasser, daraus nur durch Aether fällbar, an der Luft unter Blaufärbung sich rasch zersetzend. Ihre Lösungen schmecken und reagiren stark sauer und zersetzen sich ebenfalls beim Kochen, wobei sich Blausäure entwickelt und ein weisser Niederschlag absetzt.

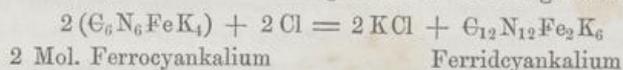
Mit den meisten Basen setzt sie sich sofort in Ferrocyanmetalle und Wasser um.

#### Ferridcyanmetalle.

Leitet man Chlorgas in die Auflösung des Ferrocyankaliums ein, so werden zwei Molekülen dieses Salzes zwei Atome Kalium als Chlorkalium entzogen. Die Flüssigkeit nimmt eine braungrüne Farbe an und setzt beim Abdampfen grosse morgenrothe Krystalle ab, nämlich:



Die Bildung dieses Salzes erfolgt nach der Formelgleichung:



Indem demnach 2 Mol. Ferrocyankalium 2 Atome Kalium entzogen werden, entsteht eine Verbindung des sechswerthigen hypothetischen Radicals Ferridcyan,  $\text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_2$  oder  $\text{Cy}_{12}\text{Fe}_2$ , welches durch Verankerung zweier Mol. Ferrocyan ( $\text{C}_6\text{N}_6\text{Fe} - \text{C}_6\text{N}_6\text{Fe}$ )<sup>VI</sup> mittelst zweier Affinitäten gebildet wird.

Ferridcyankalium.

Sehr schöne, grosse, morgenrothe, stark glänzende, monoklinometrische Krystalle, die an der Luft unveränderlich, sich in Wasser mit blaugrüner Farbe lösen, in Alkohol aber unlöslich sind. So wie das Ferrocyankalium giebt auch das Ferridcyankalium mit Metallsalzen Niederschläge von Ferridcyanüren, in welchen die 6 At. Kalium durch andere Metalle ersetzt sind, und die zuweilen eine charakteristische Färbung zeigen, daher auch das Ferridcyankalium als Reagens eine ausgedehnte Anwendung findet.

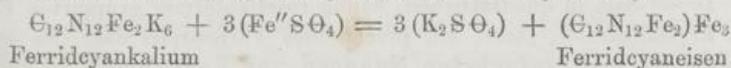
Die Ferridcyanmetalle unterscheiden sich von den Ferrocyanmetallen hauptsächlich dadurch, dass ihre Auflösungen mit Eisenoxydsalzen keinen Niederschlag, mit Eisenoxydulauflösungen dagegen sogleich eine blaue Fällung geben. Die löslichen haben eine rothe oder rothbraune Farbe.

Besondere Erwähnung verdient:

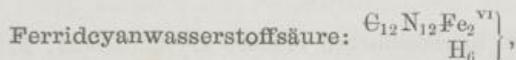
Ferridcyaneisen. Turnbull's Blau:  $\left. \begin{array}{l} \text{C}_{12}\text{N}_{12}\text{Fe}_2^{\text{VI}} \\ \text{Fe}_3'' \end{array} \right\}$ .

Tiefblauer Niederschlag, der beim Vermischen der Lösungen eines Eisenoxydulsalzes und von Ferridcyankalium entsteht. Getrocknet, schön dunkelblaue Masse mit einem Stich ins Kupferrothe. Ist dem Berlinerblau sehr ähnlich und wird unter diesem Namen, oder als Turnbull's Blau in den Handel gebracht. Ferrid-  
cyaneisen.

Durch die Fällung der Eisenoxydullösungen durch Ferridcyankalium wird letzteres zu einem wichtigen Reagens für Eisenoxydulsalze. Die Bildung des Niederschlags erfolgt nach der Formelgleichung:

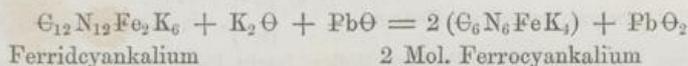


Behandelt man Ferridcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man:



in Gestalt bräunlicher Nadeln von herb-saurem Geschmack, die ausserordentlich leicht zersetzbar sind. Ferridcyan-  
wasserstoff.

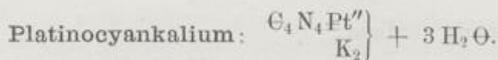
Die Ferridcyanwasserstoffsäure ist in alkalischer Lösung ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Diese Wirkung erläutert das Verhalten derselben gegen Bleioxyd bei Gegenwart von Kali, wodurch sie natürlich nicht mehr als freie Ferridcyanwasserstoffsäure, sondern als Ferridcyankalium wirksam erscheint:



Die Wirkung besteht demnach darin, dass das Kalium des Kalis sich mit 1 Mol. Ferridcyankalium zu 2 Mol. Ferrocyankalium umsetzt, während der aus dem Kali freigewordene Sauerstoff sich auf das Bleioxyd überträgt und selbes in Bleisuperoxyd verwandelt.

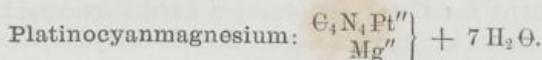
### Platincyanmetalle.

Bei der Einwirkung von Cyankalium, Cyanmagnesium, Cyanbaryum auf Platin erhält man eine Reihe eminent krystallisationsfähiger, durch prachtvolle Farben ausgezeichnete interessanter Verbindungen, welche man als Platincyanmetalle bezeichnet und in denen man das zweiwerthige Radical  $\text{C}_4\text{H}_4\text{Pt}$  annehmen kann. Allein so wohl individualisirt diese Verbindungen auch sind, so zeigen sich die aus ihrer Zusammensetzung sich berechnenden Formeln so complicirt und theilweise sonderbar, dass es zweifelhaft erscheint, ob in allen diesen Verbindungen dasselbe Radical anzunehmen ist. Wir erwähnen daher diese Verbindungen nur kurz. Platincyan-  
metalle.

Platino-  
cyan-  
kalium.

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

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

Platino-  
cyan-  
magne-  
sium.

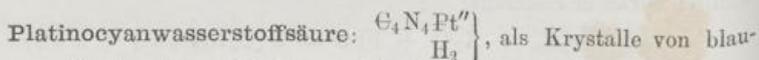
Dieses Salz in quadratischen, häufig rosettenförmig gruppirten Prismen krystallisirend, bietet ein prachtvolles Farbenspiel dar. Es zeigt nämlich die mannigfachsten Nuancen von Karminroth im durchfallenden, sowie herrlich grüne und blaue metallisch glänzende Farben im zurückgeworfenen Lichte. Seine wässrige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

Platino-  
cyan-  
baryum.

Das Baryumsalz, 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.

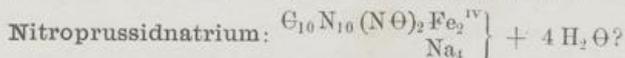
Seine Zusammensetzung ist eine völlig anomale und wird durch die Formel  $5(\text{C}_4\text{N}_4\text{PtBa}'')\text{Ba}''\text{Cy}_2$  ausgedrückt.

Durch Zerlegung des Platinocyankupfers mit Schwefelwasserstoff erhält man die

Platinocyan-  
wasserstoff.

schwarzer Farbe mit metallischem Reflex, leicht löslich und stark sauer.

Wenn man Ferrocyankalium so lange mit verdünnter Salpetersäure kocht, bis eine Probe Eisenoxydullösung nicht mehr blau fällt, hierauf mit kohlen-saurem Natron neutralisirt, kocht und das Filtrat eindampft, so krystallisirt zuerst Salpeter, dann aber das sogenannte

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

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

Wird als  
Reagens  
auf lösliche  
Schwefel-  
metalle en-  
gewendet.

Auch die übrigen löslichen Nitroferri-cyanmetalle haben eine rothe Farbe. Das Nitroferri-cyan-natrium 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.

Behandelt man Nitroprussidsilber mit Salzsäure, so erhält man:

Nitroprussidwasserstoffsäure:  $\left. \begin{matrix} \text{E}_{10}\text{N}_{10}(\text{N}\Theta)_2\text{Fe}_2^{\text{IV}} \\ \text{H}_4 \end{matrix} \right\}$ , in rothen Nitroprussidwasserstoff.

zerfliesslichen Krystallen.

Alle diese Formeln können als definitiv festgestellt nicht erachtet werden. Aus dem Verhalten dieser Verbindungen ergibt sich aber, dass ein Theil des Stickstoffs in ihnen nicht in der Form von Cyan, sondern in der Atomgruppe NΘ (als Stickoxyd) enthalten ist.

Carbonylverbindungen.

Radical Carbonyl:  $\text{E}\Theta''$  Kohlenoxyd.

An die Cyanverbindungen schliessen wir einige Verbindungen des Radicals Carbonyl an, zu welchen, wie wir aus zahlreichen Umsetzungen der Cyanverbindungen ersehen konnten, die ersteren in sehr naher Beziehung stehen, da sie sich sehr leicht ineinander umsetzen lassen. Wir geben zunächst eine tabellarische Uebersicht der hierher gehörigen Carbonylverbindungen und heben dann einige davon behufs einer näheren Betrachtung heraus:

$\text{E}\Theta''$	$\text{E}\Theta\Theta$	$\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$	$\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta'' \\ \text{Cl}_2 \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta'' \\ \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$
Carbonyl (Kohlenoxyd)	Kohlensäure- anhydrid	Kohlensäure in den kohlen- sauren Salzen	Carbonylchlorür (Chlorkohlenoxyd)	Carbamid
	$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{N}$	$\text{E}\Theta\text{S}$	
	$\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta'' \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \Theta$	$\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{S}$		
	Carbaminsäure	Sulfocarbaminsäure	Kohlenoxysulfid	

An diese Carbonylverbindungen schliessen sich die Verbindungen des Sulfocarbonyls  $\text{E}\text{S}$ :

$\left. \begin{matrix} \text{E}\text{S}'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$	$\left. \begin{matrix} \text{E}\text{S}'' \\ \text{E}_3\text{H}_5' \\ \text{H}_1 \end{matrix} \right\} \text{N}_2$	$\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{E}\text{S}'' \\ \text{E}_2\text{H}_5' \end{matrix} \right\} \Theta$
Sulfocarbonsäure (in den Sulfocarbonaten)	Allylsulfocarbamid	Aethyloxysulfocarbonsäure

Von diesen Verbindungen haben wir Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid und Schwefelkohlenstoff bereits in der anorganischen Chemie kennen gelernt,  $\left. \begin{matrix} \text{E}\Theta'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \Theta_2$  und  $\left. \begin{matrix} \text{E}\text{S}'' \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{S}_2$  kennt man im freien Zustande nicht, sondern nur in den kohlensauren Salzen und den Sulfocarbonaten, die wir ebenfalls zum Theil bereits kennen, wir werden daher hier nur einige andere Carbonyl- und Sulfocarbonylverbindungen näher betrachten.

## Carbonylchlorür.

Syn. Chlorkohlenoxyd, Phosgenas.



Typenformel.



Structurformel.

Carbonylchlorür.

Farbloses Gas von 3,424 specif. Gew., von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch, feuchtes Lackmuspapier röthend; mit Wasser zusammengebracht, zerfällt es in Kohlensäure und Salzsäure:



Antimon, Arsen, Zinn, Zink in dem Gase erhitzt, werden in Chlormetalle übergeführt unter Abscheidung von Kohlenoxydgas; Zinkoxyd zersetzt sich damit beim Erhitzen in Chlorzink und Kohlensäure, Ammoniakgas in Salmiak und Carbamid.

Das Carbonylchlorür bildet sich durch directe Vereinigung gleicher Volumina Kohlenoxyd- und Chlorgas im Sonnenlichte. Es entsteht ausserdem bei der Einwirkung von Kohlenoxydgas auf Antimonchlorid, sowie bei der trocknen Destillation der trichloressigsauren Salze und anderer gechlorter Producte.

## Harnstoff.

Carbamid oder Amid der Carbaminsäure.



Typenformel.



Structurformel.

Eigenschaften.

Weisse, seidglänzende, gestreifte, vierseitige Prismen, die an den Enden sehr regelmässig durch eine oder zwei schiefe Endflächen geschlossen werden. Bei gestörter, oder zu rascher Krystallisation bildet er feine weisse Nadeln. Der Harnstoff ist geruchlos, schmeckt bitterlich-kühlend, ähnlich wie Salpeter, mit dem er auch im Aeusseren grosse Aehnlichkeit zeigt und ist luftbeständig. In Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, in Aether dagegen wenig löslich. Die wässrige Lösung ist vollkommen neutral. Beim Erhitzen schmilzt er, entwickelt Ammoniak und wird vollständig zersetzt.

Verbindungen des Harnstoffs.

Der Harnstoff verbindet sich mit Säuren, mit Basen und mit Salzen. Einige dieser Verbindungen sind von praktischer Wichtigkeit, wir werden sie daher näher beschreiben.

Salpetersaurer Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff:  $\text{C H}_4 \text{N}_2 \text{O}$ ,  $\text{H N O}_3$ , wird erhalten, wenn zu einer reinen concentrirten Harnstofflösung mässig concentrirte reine Salpetersäure gesetzt und das Gemisch abgekühlt wird. Der sal-

peters  
chen,  
Krystal  
in Wei  
sauer.  
Erhitze  
O:  
falls du  
gen. I  
chen, z  
dendem  
P  
grossen  
Scheint  
V  
H  
setzten  
weisser  
gesetzt  
an, so  
2 (C H  
H  
sich in  
von H  
bisweil  
Harnst  
welche  
Flüssig  
die Eig  
anlasse  
S  
entsteh  
Silber  
S  
eine H  
weissen  
keit ei  
W  
dünnte  
und d  
Natro  
Verbin  
dem Z  
fort, s  
Punkt

petersaure Harnstoff scheidet sich in Gestalt von weissen glänzenden Blättchen, bei langsamer Krystallisation auch wohl in deutlich prismatischen Krystallen aus. Er ist luftbeständig, leichtlöslich in Wasser und löslich in Weingeist. Seine wässrige Lösung efflorescirt sehr stark und reagirt sauer. Beim Erwärmen zersetzt er sich schon bei 100° C. Beim raschen Erhitzen verpufft er.

Oxalsaurer Harnstoff:  $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , bildet sich ebenfalls durch unmittelbare Vermischung von Oxalsäure- und Harnstofflösungen. Dünne, lange, gewöhnlich büschelförmig gruppirte Krystallblättchen, zuweilen ausgebildete Prismen. In kaltem Wasser schwer, in siedendem leichter löslich, in Alkohol schwierig löslich.

Oxalsaurer  
Harnstoff.

Phosphorsaurer Harnstoff:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{P}\text{O}_4$ , krystallisirt in grossen glänzenden rhombischen Krystallen, die sehr leicht löslich sind. Scheint unter Umständen im Harn fertig gebildet vorzukommen.

Phosphor-  
saurer  
Harnstoff.

Von Verbindungen des Harnstoffs mit Basen und Salzen sind zu erwähnen:

Harnstoff-Quecksilberoxyd. Setzt man zu einer mit Kali versetzten Harnstofflösung salpetersaures Quecksilberoxyd, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der nach der Formel  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $2\text{HgO}$  zusammengesetzt ist. Wendet man dagegen eine Lösung von Quecksilberchlorid an, so erhält man eine gelbe Verbindung von der Zusammensetzung:  $2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O})$ ,  $3\text{HgO}$ .

Harnstoff-  
Quecksil-  
beroxyd.

Harnstoff-Chlornatrium:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , scheidet sich in glänzenden, rhombischen Prismen beim Verdunsten der Lösungen von Harnstoff und Kochsalz aus. Auch aus Menschenharn erhält man bisweilen diese Verbindung beim Abdampfen. Die Anwesenheit von Harnstoff bewirkt ferner die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern, welche man früher als für die Gegenwart von Harnstoff in thierischen Flüssigkeiten beweisend gehalten hat. Es haben aber auch andere Stoffe die Eigenschaft, die Krystallisation des Kochsalzes in Octaëdern zu veranlassen.

Harnstoff-  
Chlorna-  
trium.

Salpetersaurer Silberoxyd-Harnstoff:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{AgNO}_3$ , entsteht beim Vermischen der Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd in grossen rhombischen Prismen.

Salpeter-  
saurer Sil-  
beroxyd-  
Harnstoff.

Salpetersaurer Quecksilberoxyd-Harnstoff. Versetzt man eine Harnstofflösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd, so entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der je nach der Concentration der Flüssigkeit eine wechselnde Zusammensetzung zeigt.

Salpeter-  
saurer  
Quecksil-  
beroxyd-  
Harnstoff.

Wenn man einer verdünnten Harnstofflösung, eine gleichfalls verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd allmählich zusetzt und die freie Säure der Mischung von Zeit zu Zeit mit kohlensaurem Natron neutralisirt, so erhält man einen Niederschlag, der Harnstoff in Verbindung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd enthält. Führt man mit dem Zusatz von Quecksilbersalz und kohlensaurem Natron abwechselnd fort, so lange noch dieser Niederschlag gebildet wird, so stellt sich ein Punkt ein, bei welchem durch den Zusatz von kohlensaurem Natron die

Mischung oder der Ort, wo der Tropfen hinfällt, eine gelbe Färbung von Quecksilberoxydhydrat, oder basisch-salpetersaurem Quecksilberoxyd annimmt. Zu diesem Zeitpunkte ist aller Harnstoff gefällt und der Niederschlag enthält 1 Mol. Harnstoff oder 60 Gewichtstheile auf 2 Mol., oder 432 Gewichtstheile Quecksilberoxyd. Auf dieses Verhalten gründet sich eine sehr genaue und zugleich leicht und rasch ausführbare Methode der quantitativen Bestimmung des im Harn enthaltenen Harnstoffs, welche für physiologische und ärztliche Zwecke zunächst als Maass des Stoffwechsels sehr wichtig sein kann.

Liebig's  
Methode  
der Be-  
stimmung  
des Harn-  
stoffs im  
Harn.

Diese von Liebig ersonnene Methode besteht im Wesentlichen darin, dass man zu dem Harn, dessen Harnstoffgehalt bestimmt werden soll, nachdem vorher die darin enthaltene Phosphorsäure durch eine Mischung von Aetzbaryt und salpetersaurem Baryt ausgefällt ist, aus einem Tropf- glase (Bürette) so lange von einer titrirten Lösung von salpeter- saurem Quecksilberoxyd tropfenweise zufügt, bis eine herausgenommene Probe durch kohlen-saures Natrongelb gefärbt wird. Unter titrirten Lösungen aber versteht man solche, deren Gehalt an Reagens in einem bestimmten Volumen man vorher genau bestimmt hat. Dies ge- schieht in vorliegendem Falle, indem man zuerst mit einer gewogenen Menge reinen Harnstoffs die Probe vornimmt, und nun abliest, wie viel Raumtheile der Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd man zur Beendigung der Reaction verbraucht hat. Eine Flüssigkeit auf einen bestimmten Gehalt an Reagens bringen, heisst Titriren; unter Titrir- methoden versteht man Gewichtsbestimmungen ohne Anwendung der Wage, durch einfache Berechnung aus dem verbrauchten Volumen titrir- ter Lösungen.

Wichtigere  
Zersetzun-  
gen des  
Harnstoffs.

Wichtigere Zersetzungen des Harnstoffs. Wird der Harnstoff bis über 100° C. erhitzt, so entweicht Ammoniak und bei stärkerem Erhitzen auf 150° bis 160° C. hat man im Rückstande Cyanursäure, Ammelid und Biuret, bei noch stärkerem Erhitzen bildet sich Cyan- säure.

Der Harn-  
stoff ver-  
wandelt  
sich durch  
Säuren,  
Alkalien  
und durch  
Fäulniss  
des Harns  
in kohlen-  
saures  
Ammo-  
nium.

Starke Mineralsäuren und die Hydrate der Alkalien verwandeln den Harnstoff unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in kohlen-saures Am- monium:



Dieselbe Zersetzung erleidet eine wässrige Harnstofflösung, wenn derselben organische fäulnissfähige Substanzen: Fermente, zugesetzt werden, derselbe Vorgang findet auch bei der Fäulniss des Harns unter dem Einfluss des als Ferment wirkenden Harnblasenschleims (daher ent- hält gefaulter Harn keinen Harnstoff mehr und braust mit Säuren) statt, ja selbst schon beim Kochen mit Wasser. Erhitzt man eine Harnstoff- lösung in zugeschmolzenen starken Glasröhren bis auf 230° bis 240° C., so ist diese Umsetzung sehr bald vollständig.

Dieses Verhalten des Harnstoffs wurde ebenfalls zur Gewichtsbestim-

mung des Harnstoffs benutzt, indem man ihn entweder durch Schwefelsäure zersetzte und das gebildete Ammoniak wog, oder indem man die bei der Zersetzung des Harnstoffs in zugeschmolzenen Röhren gebildete Kohlensäure an Baryt band und wog.

Salpetrige Säure zerlegt den Harnstoff in Wasser, Stickstoff und Kohlensäure:  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{H}_4\text{O} + 4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Zersetzung durch salpetrige Säure und Chlor.

Chlor setzt ihn in Stickstoff, Kohlensäure und Salzsäure um.

Vorkommen.

Vorkommen. Der Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und des Menschen, findet sich aber auch im Harne der Vögel und einiger Reptilien. Er ist ferner ein Bestandtheil sämtlicher Organe der Plagiostomen, der Glasfeuchtigkeit des Auges, des Schweißes und des Blutes, welches aber unter normalen Verhältnissen nur sehr geringe Mengen davon enthält. Der Harn gesunder Menschen enthält durchschnittlich 20 bis 30 pro Mille und die in 24 Stunden ausgeschiedene Menge beträgt im Mittel 30 bis 35 Grammes. Der Harnstoff ist eines der Endproducte der sogenannten regressiven Stoffmetamorphose, des Umsatzes thierischer Gewebe zu immer einfacheren und einfacheren Verbindungen und seine Bildung geht nicht, wie man früher glaubte, in den Nieren, sondern im Blute vor sich; das erklärt sein normales Vorkommen im Blute. Bei gewissen Krankheiten, bei welchen die Ausscheidung desselben durch die Nieren gehemmt ist, ist er im Blute in reichlicherer Menge enthalten, ebenso im Schweiß, ja er findet sich dann auch in anderen Secreten, in hydropischen Transsudaten, im Speichel, im Erbrochenen. Auch im Fruchtwasser: der Amniosflüssigkeit, ist Harnstoff nachgewiesen.

Harnstoff ist der Hauptbestandtheil des Harns der Säugethiere und in physiologischer Beziehung sehr wichtig.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Harnstoffs sind sehr mannigfaltige.

Der Harnstoff liefert die schlagendsten Beweise für die Möglichkeit, organische Verbindungen im engeren Sinne, d. h. durch den Lebensprocess gebildete, auch künstlich und zwar auch aus sogenannten anorganischen Kohlenstoffverbindungen darzustellen. Seine künstlichen Bildungsweisen sind nachstehende:

Bildung.

1) Abdampfen der Lösung des isomeren cyansauren Ammoniums, wobei sich dasselbe durch molekulare Umlagerung in Harnstoff umsetzt (Wöhler):

Künstliche Bildungsweisen.

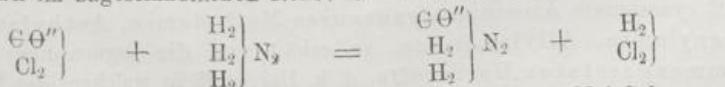


Cyansaures Ammonium

Harnstoff

Es war der erste Fall einer derartigen künstlichen Darstellung.

2) Behandlung von Carbonylchlorür (Chlorkohlenoxyd) mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre in höherer Temperatur:



Carbonylchlorür 2 Mol. Ammoniak

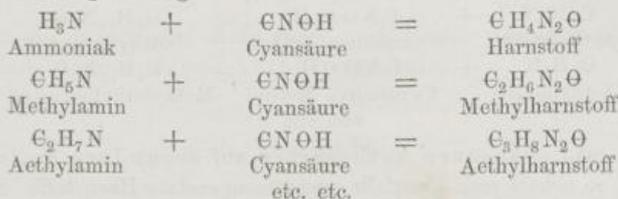
Harnstoff 2 Mol. Salzsäure



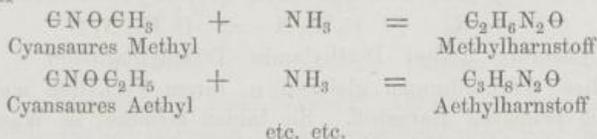
Ebenso erhält man diese Verbindungen durch Behandlung der Cyansäureäther mit Ammoniak.

Die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe versinnlicht nachstehende Formelgleichung:

Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe.



Ferner

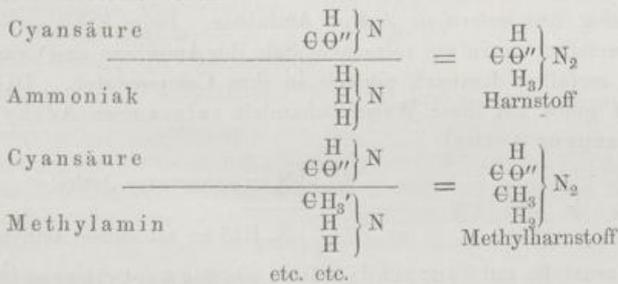


So wie der Harnstoff als das Amid der Kohlensäure betrachtet werden kann, so kann man die Cyansäure:  $\text{CN}\Theta\text{H}$ , als das Imid der Kohlensäure betrachten. In diesem Falle könnte ihre typische Formel:



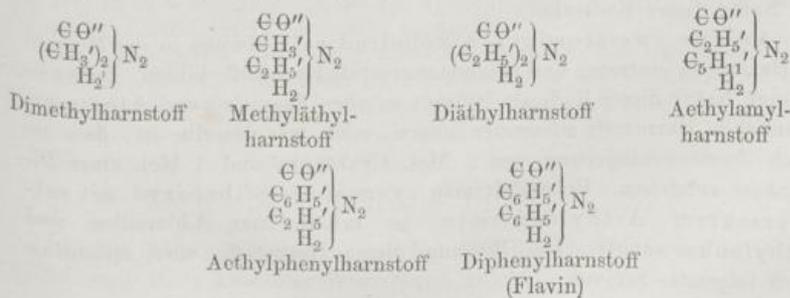
geschrieben werden.

Dann lässt sich die Bildung der zusammengesetzten Harnstoffe in nachstehender Weise versinnlichen:

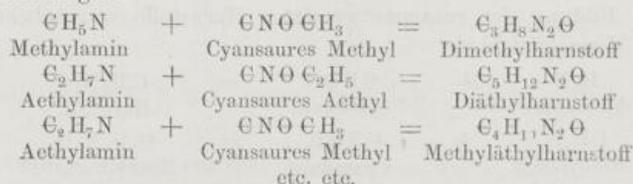


Bringt man die cyansauren Aetherarten mit Aminbasen zusammen, so entstehen die tertiären Amide:

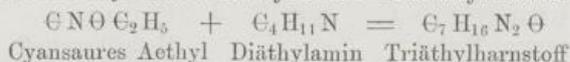
Durch Einwirkung der cyansauren Aetherarten auf Aminbasen entstehen die tertiären Amide.



Die Bildung dieser tertiären Amide versinnlichen nachstehende Formelgleichungen:



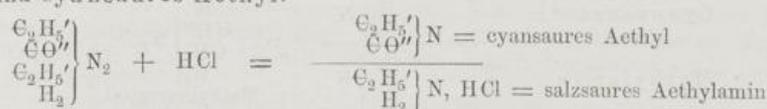
Lässt man cyansaure Aetherarten auf secundäre Aminbasen einwirken, so erhält man ebenfalls zusammengesetzte Harnstoffe. So giebt cyansaures Aethyl und Diäthylamin Triäthylharnstoff:



Eigenschaften der zusammengesetzten Harnstoffe.

Alle diese Verbindungen gleichen in ihrem Verhalten mehr oder weniger dem primären Harnstoff. Sie bilden farblose, in Wasser und Alkohol meist leicht lösliche Krystalle und verbinden sich mit 1 Mol. Säure zu salzartigen Körpern, von denen die mit Salpetersäure und Oxalsäure schwer löslich und krystallisirbar sind.

Die zusammengesetzten Harnstoffe mit einem Alkoholradical sind nichtflüchtig und liefern beim Kochen mit Kali kohlen-saures Kali und Ammoniak und die entsprechende Aminbase. Die zusammengesetzten Harnstoffe mit zwei Alkoholradicalen sublimiren beim Erhitzen unzersetzt. Ihre Zersetzung mit Kali ist jener der Harnstoffe mit einem Alkoholradical analog, nur liefern sie 2 Mol. Aminbase. Beim Erhitzen in Salzsäuregas zerfallen sie in ein salzsaures Salz der Aminbase und Cyansäureäther, sie zerfallen demnach einfach in ihre Componenten. Diäthylharnstoff giebt auf diese Weise behandelt salzsaures Aethylamin und cyansaures Aethyl:



Die Harnstoffe mit Säureradicalen, wie der Acetylharnstoff und die Harnstoffe, welche das Radical Phenyl enthalten, haben die Fähigkeit, sich mit Säuren zu verbinden, nicht mehr. Es erklärt sich dieses aus der Natur dieser Radicale.

Harnstoffe mit zweiatomigen Alkoholradicalen.

Auch die zweiatomigen Alkoholradicale können in das Molekül des Harnstoffs eintreten und zusammengesetzte Harnstoffe bilden. Die zweiatomige Natur dieser Radicale bedingt es aber, dass sie zwei Atome gewöhnlichen Harnstoffs zusammenankern, oder was dasselbe ist, dass sie durch Zusammenlagerung von 2 Mol. Cyansäure und 1 Mol. einer Diaminbase entstehen. Behandelt man cyansaures Silberoxyd mit salpetersaurem Aethylendiamin, so erhält man Chlorsilber und Aethylenharnstoff. Die Bildung dieses Harnstoffs wird ersichtlich durch folgendes Schema:

B  
Kohlen

Is  
wissen

Formel

Lö  
seitige  
Kohlen

A

namen

Ca

rhombi

Ca

unter I

Bil

auch b

zugesel

Ammon

Ca

Fe

gen Lö

destilli

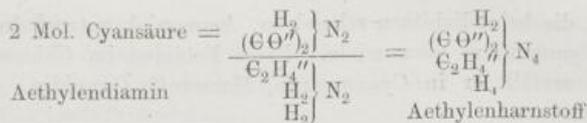
Ma

Kohlen

kohole

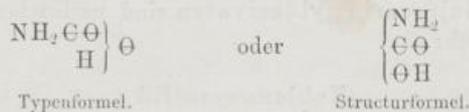
D

170° C



Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt der Aethylenharnstoff in Kohlensäure, Ammoniak und Aethylendiamin.

## Carbaminsäure.



Ist im freien Zustande nicht bekannt. Als ihr Amid kann nach gewissen Reaktionen der Harnstoff betrachtet werden, der dann die typische Formel  $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C}\Theta \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{N}$  erhält. Carbaminsäure.

Löst man aber diese typische Formel in ihre Elemente und ihre gegenseitige Bindung auf, so findet man, dass die Structurformeln des Amids der Kohlensäure und des Amids der Carbaminsäure zusammenfallen.

Am besten studirt sind die Aetherarten der Carbaminsäure, namentlich: Aetherarten der Carbaminsäure. (Urethane).

**Carbaminsäure-Methyläther:**  $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C}\Theta'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \Theta$ , bei 52° C. schmelzende rhombische Tafeln, bei 177° C. siedend.

**Carbaminsäure-Aethyläther:**  $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C}\Theta'' \\ \text{C}_2\text{H}_5' \end{array} \right\} \Theta$ , farblose Krystallblätter, unter 100° C. schmelzend, bei 180° C. sublimirend. Leicht löslich.

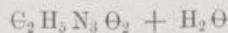
Bildet sich, bei der Behandlung von Kohlensäureäthyläther mit Ammoniak, auch beim Erhitzen von salpetersaurem Harnstoff mit absolutem Alkohol in zugeschmolzenen Röhren. Erhitzt man es in zugeschmolzenen Röhren mit Ammoniak auf 150° C., so erhält man umgekehrt Harnstoff und Alkohol.

**Carbaminsäure-Amyläther:**  $\left. \begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C}\Theta'' \\ \text{C}_5\text{H}_{11}' \end{array} \right\} \Theta$ .

Fester, in Alkohol, Aether und Wasser löslicher Körper, aus der wässrigen Lösung in seideglänzenden Nadeln krystallisirend. Schmilzt bei 66° und destillirt bei 220°. Ist isomer mit Leucin.

Man erhält diese Aetherarten oder die Urethane, bei Behandlung der Kohlensäureäther mit Ammoniak, bei der Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole und endlich bei der Einwirkung von Cyansäure auf Alkohole. Bildungsweisen derselben.

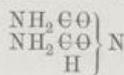
## Biuret.



Dieser Körper bildet sich beim Erhitzen des Harnstoffs auf 150° bis 170° C. und stellt kleine, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Kry- Biuret.

stalle dar, die beim Erhitzen schmelzen, Ammoniak entwickeln und sich dabei in Cyanursäure verwandeln. Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffgasstrom zerfällt er in Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, Ammoniak und Kohlensäure.

Man kann das Biuret betrachten als ein secundäres Amid, in welchem 2 Atypischen Wasserstoffs durch zwei Carbaminsäureradicale vertreten sind. Demnach könnte seine Formel geschrieben werden:



Von den Sulfocarbonylderivaten sind nachstehende besonderer Erwähnung werth:

#### Kohlenoxysulfid.



Kohlenoxysulfid.

Dieser Körper, welchen die Theorie als existenzfähig vorhersagen musste, gewissermaassen Kohlensäureanhydrid, in welchem ein zweiwerthiges Sauerstoffatom durch ein zweiwerthiges Schwefelatom substituirt ist, ist jüngst entdeckt.

Er bildet sich durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd und Schwefeldampf bei Rothgluth. Reiner aber bei der Zerlegung der Thiocyanensäure durch verdünnte Säuren nach der Formelgleichung:



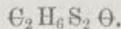
Farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, von sehr schwach saurer Reaction, mit blauer Flamme brennbar, mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. Sauerstoffgas gemischt, mit Knall und bläulichweisser Flamme explodirend. Anhaltende Glühitze zerlegt das Gas in Kohlenoxyd und Schwefeldampf. Kohlenoxysulfid wird von Wasser etwa bis zum gleichen Volumen absorbirt. Die wässrige Lösung besitzt den eigenthümlichen Geruch des Gases und prickelnden Geschmack. Kaustische Alkalien absorbiren das Gas ebenfalls, jedoch langsamer wie Kohlensäure, unter Verschwinden des Geruchs. Verdünnte Säuren entwickeln aus der Lösung Kohlensäure und Schwefelwasserstoffgas. Leitet man das Gas in Baryt- oder Kalkwasser, so fallen die Carbonate nieder und die Lösung enthält Schwefelmetall.

Das Gas scheint in der Natur ziemlich verbreitet zu sein und namentlich in Schwefelquellen vorzukommen.

Scheint in Schwefelquellen vorzukommen.

#### Aethylsulfocarbonsäure.

Syn. Xanthogensäure. Aethersulfokohlensäure. Aethyloxysulfocarbonsäure.



Xanthogensäure.

Farblose, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von unangenehmem Geruch, Lackmus erst röthend, dann bleichend. Treibt die Kohlensäure

aus kohlensauen Alkalien aus, ist leicht entzündlich und zerlegt sich beim Kochen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In der That kann sie auch als eine Verbindung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff angesehen werden.

Man erhält diese Säure als Kalisalz durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Kalihydrat und Schwefelkohlenstoff in feinen seidglänzenden Nadeln. Durch Zerlegung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen. Die Bildung der Xanthogensäure erläutert nachstehendes Schema:



Eigenschaften und Bildungsweisen der Homologen der Xanthogensäure: der Amyl- und Cetylloxysulfocarbonsäure, sind denen der Xanthogensäure analog.