

ächten Angusturarinde nannte, von *Cusparia febrifuga* glaubte Brandes eine organische Salzbase entdeckt zu haben. Pfaff, Geiger und Hesse gelang es nicht, diese Base zu erhalten. Saladin stellte indessen den darin enthaltenen krystallisirenden Stoff rein dar und zeigte, dass er keine Salzbase sey. (*Journ. de Pharm.* T. XXII. p. 662 u. *Journ. de Chim. med.* T. IX. p. 338.) Er nannte ihn Cusparin.

Man zieht 1 Thl. ächte Angusturarinde mit 3 Thln. starkem Alkohol aus und überlässt den Auszug unter 0° der freiwilligen Verdunstung. Es bildet sich eine warzenähnliche, undeutliche Krystallisation, in eine färbende, extractähnliche Masse eingehüllt. Durch Pressen, Waschen mit Wasser und Aether, Auflösen in Alkohol von 0,833 specif. Gew., Behandeln mit Bleioxydhydrat und nochmalige Umkrystallisation wird das Cusparin rein erhalten.

Das in einer Temperatur von 6 bis 8° krystallisirte Cusparin bildet Nadeln und unregelmäßige Tetraëder. Es schmilzt in gelinder Wärme, indem es 23,09 Proc. an seinem Gewicht verliert. Wasser löst davon bei 15° — 0,54 Proc., bei 60° — 0,71 Proc., bei 100° — 1,1 Proc.; Alkohol von 0,853 specif. Gew. löst bei 12° — 37 Proc. auf; es ist unlöslich in Aether und ätherischen Oelen. Es kann bis 133° ohne Zersetzung erhitzt werden, in höherer Temperatur sublimirt es nicht, sondern liefert stickstofffreie Producte. Durch Chlor wird es unter Zersetzung gelb, durch Jod und Brom braun, durch rauchende Salpetersäure grünlich, durch Schwefelsäure braunroth; durch Alkalien wird es nicht verändert. Die wässrige Auflösung wird durch Eisen-, Blei- und Zinnsalze nicht gefällt; Gallustinctur bringt in der wässrigen und alkoholischen Auflösung einen käsigen Niederschlag hervor. — S. auch Angusturin. Th. I. S. 407. WZ.

Cyamelid, unlösliche Cyanursäure; entdeckt von J. L. und Wr.*). — Formel: $C_2N_2H_2O_2$ oder procentisch gleich zusammengesetzt mit der wasserhaltigen Cyansäure, die sich kurz nach ihrer Darstellung von selbst in diesen Körper umsetzt (s. Cyansäure). — Das Cyamelid ist eine amorphe, weiße, porzellanähnliche Masse, ohne Geruch und Geschmack, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Säuren. Beim Erhitzen verwandelt es sich wieder in liquide Cyansäure. Von kaustischem Kali wird es unter Entwicklung von Ammoniak zu cyan- und cyanursaurem Kali aufgelöst. Mit heißer concentrirter Schwefelsäure bildet es unter Assimilation der Bestandtheile von 2 At. Wasser, Kohlensäure und Ammoniak. — Die eigentliche Natur dieses Körpers ist unbekannt. Wr.

Cyan, *Cyanogenium*, aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammengesetzter Salzbilder, 1815 von Gay-Lussac entdeckt**). Der Name abgeleitet von *κυανος*, blau, und *γεννω*, ich erzeuge, in Bezug auf die blaue Farbe des Cyaneisens (Berlinerblaues).

Aequivalent = $C_2N_2 = 328,75$. Zeichen = Cy_2 .

*) Poggend. *Annal.* 20. p. 390.

***) *Annales de Chim.* 95. p. 136. Auch in Schweigg. *Journ.* 10. p. 1 und *Gilb. Annal.* 53. p. 1 und 138.

Zusammensetzung (Gay-Lussac):

2 At. Kohlenstoff . . .	=	151,71	. . .	46,15
2 At. Stickstoff . . .	=	177,04	. . .	53,85
<hr/>				
1 Aeq. Cyan . . .	=	328,75	. . .	100,00

In Gasform:

		Specif. Gew.
1 Vol. Kohlengas . . .	=	0,8360
1 Vol. Stickgas . . .	=	0,9760
<hr/>		
1 Vol. Cyangas . . .	=	1,8120.

Das Cyan kann unter keinerlei Umständen unmittelbar aus seinen Elementen hervorgebracht werden. Seine Bildung erfolgt nur, wenn beide oder das eine oder andere im Verbindungs- oder im Entstehungs-Zustande einander dargeboten werden, und auch dann nur unter der Mitwirkung eines Körpers, der mit dem entstehenden Cyan in Verbindung treten kann. Ammoniak und stickstoffhaltige Kohle oder organische Stickstoffverbindungen sind, wie es scheint, in allen Fällen allein die Körper, aus denen das Cyan entstehen kann. Ueberall wo es entsteht, erhält man es gebunden, entweder an ein Alkalimetall als Cyanür, oder an Wasserstoff als Cyanwasserstoff. Zuweilen erhält man es auch gebunden an Sauerstoff, in Form von Cyansäure, bei der Zersetzung von Körpern, die kein Cyan präexistirend enthalten, wie z. B. bei der trocknen Destillation von harnsaurem Quecksilberoxyd oder beim Glühen von stickstoffhaltigen organischen Körpern mit wenig Salpeter. Diese Fälle gehören aber offenbar zu den vorhergehenden, und seine Oxydation zu Cyansäure ist dann nur ein secundärer Vorgang.

Seine Bildung durch den Stickstoff von Ammoniak zeigt sich in der einfachsten Form, wenn man Ammoniakgas über weißglühende Kohle leitet. Man erhält hierdurch Cyanammonium und freies Wasserstoffgas. Von den Bestandtheilen von 1 Aeq. Ammoniak werden 2 Aeq. Wasserstoff frei und es treten dafür 2 Aeq. Kohlenstoff hinzu, wodurch Cyanwasserstoffsäure gebildet wird, die sich mit Ammoniak zu Cyanammonium vereinigt*). Leitet man dagegen das Ammoniakgas über ein glühendes Gemenge von Kohle mit kohlensaurem Kali, so entsteht Cyankalium, unter gleichzeitiger Bildung von Wasser und Entwicklung von Wasserstoffgas und Kohlensäuregas. Schon Scheele hatte gefunden, dass sich beim Erhitzen von Salmiak mit einem Gemenge von Kohle und Alkali Cyankalium bildet**).

Aus Ammoniak entsteht ferner Cyan in Form von Cyanammonium, wenn man ein Gemenge von Ammoniakgas und Kohlenoxydgas der Einwirkung von erwärmtem Platinschwamm aussetzt. Selbst die gasförmigen Oxyde des Stickstoffs, wenn sie mit Kohlenwasserstoffgas oder Alkoholdampf vermischt sind, werden auf diese Weise in Cyanammonium und Wasser verwandelt (Kuhlmann***).

Noch ein anderes Beispiel der Bildung von Cyan aus Ammoniak ist

*) Diese Blausäurebildung zuerst beobachtet von Trommsdorff, Clouet, Bonjour; von Langlois und Kuhlmann genauer studirt, *Annal. der Chem. u. Pharm.* 38. p. 62 u. 64.

***) Scheele's sämmtl. Werke, von Hermbstädt II. 345.

****) A. a. O. p. 62.

die Verwandlung des ameisensauren Ammoniaks in Cyanwasserstoff und Wasser. Wird dieses Salz, welches aus $N_2H_6 + C_2H_2O_3 + H_2O$ besteht, in einem Destillationsgefäße bis zu etwa 200° erhitzt, so destillirt es als ein Gemisch von Cyanwasserstoffsäure und Wasser über, indem sich seine Elemente zu $C_2N_2H_2 + 4 H_2O$ umsetzen (Pelouze).

Die gewöhnlichste und wichtigste Entstehungsweise des Cyans, die für die Darstellung der technisch angewandten Cyanverbindungen angewendet wird, ist die aus stickstoffhaltiger Kohle oder stickstoffhaltigen organischen Materien durch Einwirkung der feuerbeständigen wasserfreien Alkalien in hoher Temperatur. Wird einer jener Körper im trocknen Zustande mit trockenem kohlensauren Kali geglüht, so entsteht als Hauptproduct Kalium-Cyanür $\equiv KC_2N_2$. Der Vorgang hierbei ist in dem Artikel *Blutlaugensalz* ausführlich erörtert.

Verschiedene Chemiker haben angegeben, dass Cyan auch gebildet werde aus freiem Stickgas, wenn es in hoher Temperatur in Berührung mit Kohle und einem Alkali ist. Sie haben Cyankalium in großer Menge erhalten, als sie Stickgas, aus der Luft dargestellt, über ein in einem Porzellanrohr weisglühendes Gemenge von stickstofffreier Kohle (z. B. Zuckerkohle) und kohlensaurem Kali leiteten, oder selbst als sie Gemenge von Potasche und Coaks oder Steinkohlen (und Eisenfeile) in einem offenen Gefäße bei freiem Luftzutritt glühten*). Bei mehreren Hohöfen, sowohl solchen, die mit Steinkohlen und heißer Luft, als solchen, die mit Holzkohlen betrieben werden, hat man die Bildung großer Mengen von Cyankalium beobachtet. In einem Falle sickerte es in geschmolzenem Zustande und gemengt mit kohlensaurem Kali und Natron aus Rissen und Fugen in der Mauerung in solcher Menge aus, dass ein Schiebkarren damit beladen werden konnte**). — Alle diese Fälle von Cyanbildung sind im Augenblick noch nicht mit Sicherheit erklärbar, denn die oben erwähnten Versuche der Cyanbildung durch Glühen von Kohle und Alkali in Stickgas sind bei Wiederholung von J. L. und Wv. und Anderen nicht bestätigt worden. Es ist möglich und wahrscheinlich, dass überall in diesen Fällen die Cyanbildung auf Kosten von vorher gebildetem Ammoniak vor sich ging, welches leicht aus dem Stickgase der Luft zu entstehen scheint, wenn dieses, namentlich in höherer Temperatur, mit Wasserstoff im Ausscheidungszustande, wie bei der Zersetzung von Wasser durch Eisen oder Kohle und Kalium, in Berührung kommt. Dieser Gegenstand erfordert eine neue und gründliche Untersuchung.

Das Cyan ist ein Gas. Seine Darstellung geschieht am besten aus seiner Verbindung mit Quecksilber, dem Quecksilbercyanid, welches die Eigenschaft hat, sich noch unter der Glühhitze in Quecksilber und Cyan gas zu zerlegen. Dieses sehr giftige Salz wird fein gerieben, sehr gut getrocknet und in eine kleine, mit einer einfachen Gasentwicklungsröhre versehene Retorte geschüttet, welche, nachdem sie in gehöriger Stellung befestigt ist, über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzug bis zur Zersetzung des Cyanids erhitzt wird. Nachdem aus dem Apparate die Luft ausgetrieben ist, führt man die in die Quecksilberwanne tauchende Mün-

*) Desfosses in *Annal. de Ch. et de Ph.* 38. p. 158. Fownes, l'Institut Nr. 413. p. 406. Thompson in *Transactions of the Society of arts, in Mechanic's Magazine* Nr. 322. Ferner in *Journal für pract. Chemie* 26. p. 407.

***) Clark in *Poggend. Annal.* 40. p. 315. Zinken u. Bronceis in *Journ. für pract. Chemie* 25. p. 249.

dung der Gasleitungsröhre unter ein mit Quecksilber gefülltes Gefäß, um darin das sich entwickelnde Cyangas aufzusammeln. Von Wasser wird es absorhirt. Das Salz schwärzt sich zuerst, und indem es dann eine Art von Schmelzung erleidet, entwickelt es das Cyangas in Menge, zugleich mit Quecksilber, welches sich nebst verflüchtigtem unzersetzten Cyanid in dem Halse der Retorte condensirt. In manchen Fällen kann es vortheilhaft seyn, in den Hals lose zusammengewickelten Stanniol zu stecken, wodurch das Quecksilber leichter zurückgehalten wird. Man hat zu starke Hitze zu vermeiden, weil sonst ein Theil Cyan zersetzt und das erhaltene Gas durch Stickgas verunreinigt wird. War das Quecksilbercyanid nicht gehörig getrocknet, so wird das Gas durch eine große Menge Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak verunreinigt. Auch hat man zu beachten, dass das angewandte Cyanid bloß aus der neutralen Verbindung bestehe und nicht die basische enthalte, in welchem Falle das Gas durch Kohlensäure und Stickgas verunreinigt wird. Das Cyanid wird durch die Wärme nicht gerade auf in Quecksilber und Cyangas zerlegt, sondern ein Theil des Cyans wird dabei in eine isomerische Varietät, das Paracyan, verwandelt, welche in Gestalt einer schwarzen, porösen, lockern, wie Kohle aussehenden Masse in der Retorte zurückbleibt (s. Paracyan).

Das Cyangas ist farblos, es hat einen ganz eigenthümlichen, heftigen Geruch und reizt in hohem Grade Nase und Augen. Es ist brennbar und verbrennt mit einer sehr eigenthümlichen bläulichen, mit Purpur gemischten Flamme. Sein durch den Versuch gefundenes specifisches Gewicht war = 1,8064 (Gay-Lussac).

Das Cyan ist ein coërcibles Gas und ist unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären ein dünnes, farbloses Liquidum, welches auf Wasser schwimmt und ungefähr 0,9 specif. Gew. hat (Faraday). Man erhält es in diesem Zustande, wenn man in eine starke, 4 — 6 Linien weite und 12 Zoll lange Glasröhre, die an dem einen Ende zugeschmolzen und in der Mitte in einen stumpfen Winkel gebogen ist, etwa 1 Zoll hoch reines und sehr gut getrocknetes Cyanquecksilber schüttet, alsdann auch das andere Ende vor der Glasbläserlampe gut zuschmilzt und nun vermittelst einer Spirituslampe das Cyanid allmählig und vorsichtig, dass nicht das Glas erweiche, zersetzt. Das leere Ende muss dabei mit Eis oder wenigstens mit sehr kaltem Wasser, und der ganze Apparat, wegen einer möglichen Explosion mit einem feinen Drahtgewebe oder einer ähnlichen Sicherheitsanstaht umgeben seyn. Das Cyan condensirt sich auf diese Weise in dem leeren Ende der Röhre. Bei längerer Aufbewahrung geht es allmählig wieder in die in dem andern Schenkel zurückbleibende poröse Masse (Paracyan) zurück. Um es wieder zu erhalten, braucht man diesen dann nur in Wasser von etwa + 25° zu tauchen. Auch durch Kälte lässt sich das Cyangas leicht flüssig machen; man verfährt hierbei ganz so, wie bei der Condensation des Chlors (Seite 170).

Wasser löst sein 4 $\frac{1}{2}$ faches Volumen Cyangas auf. Die Lösung hat in hohem Grade den Geruch des Gases und einen stechenden Geschmack. Sie fängt bald an, eine Zersetzung zu erleiden, indem sie sich gelb und braun färbt und zuletzt eine braune, noch nicht genau gekannte Substanz *) absetzt. In der Lösung findet man nachher Cyanammonium,

*) Sie soll nach der Formel $2 C_2N_2 + H_2O$ zusammengesetzt betrachtet werden können (Pelouze u. Richardson). Sie ist in Alkalien und Essigsäure

kohlensaures Ammoniak, Harnstoff und einen andern krystallinischen, noch nicht untersuchten Körper. Enthält das Cyanwasser eine kleine Menge einer Säure beigemischt, so bleibt es ganz unverändert. Alkohol löst sein 23faches Volumen Cyangas auf, Aether ungefähr sein 5faches Volumen. Beide Lösungen, selbst im ganz wasserfreien Zustande, zeigen dieselben Zersetzungs-Erscheinungen wie die in Wasser.

Das Cyangas verträgt eine sehr hohe Temperatur, ohne zersetzt zu werden. Ueber weißglühendes Eisen geleitet, wird es in Stickgas und Kohle zerlegt. Mit Sauerstoffgas gemengt, explodirt es durch den elektrischen Funken sehr heftig und verbrennt zu einem Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickgas. Eben so wirkt heißer Platinschwamm, welcher dabei glühend wird. Ueber glühendes Kupferoxyd geleitet, wird das Cyangas, unter Reduction des Kupfers, in Kohlensäuregas und Stickgas im Volumverhältniß von 2 : 1 verwandelt.

Das Cyan geht mit einem großen Theile der Grundstoffe Verbindungen ein, es ahmt dabei ganz das Chlor nach; es ist als ein zusammengesetztes Radical zu betrachten. Aber diese Verbindungen können nicht unmittelbar hervorgebracht werden; nur die des Kaliums und Natriums machen hiervon eine Ausnahme. Diese Metalle, in Cyangas erhitzt, vereinigen sich damit unter Feuererscheinung zu Cyanüren.

Zu den starken Basen, namentlich den Alkalien, deren Auflösungen es in großer Menge aufnehmen, verhält es sich wie das Chlor; sie verwandeln sich damit in ein Cyanür und ein cyansaures Salz. Die Alkalilösungen färben sich dabei bald tief braun, in Folge der eintretenden Zersetzung des alkalischen Cyanürs. In höherer Temperatur verhält es sich zu den wasserfreien Alkalien, wie der Schwefel; es bildet sich ein Cyanür, gemengt mit cyansaurem Salz. Mit Ammoniakgas (ob wasserfreiem?) verdichtet es sich zu einem weißen Nebel, der wieder rasch verschwindet, indem sich die Wände des Gefäßes mit einer braunen Substanz belegen (Gay-Lussac). Von liquidem Ammoniak wird es in großer Menge absorbiert; dieses färbt sich dadurch tief braun und setzt eine große Menge einer dunkelbraunen Substanz ab*), ähnlich derjenigen, die sich bei der freiwilligen Zersetzung des Cyanwassers, des Cyanammoniums und der wasserfreien Cyanwasserstoffsäure bildet. Die Flüssigkeit enthält dann Cyanammonium, oxalsaures und kohlensaures Ammoniak und Harnstoff (cyansaures Ammoniak). Mit Schwefelwasserstoffgas condensirt es sich und bildet damit, je nach den Umständen zwei verschiedene krystallisirte Körper, wovon der eine gelb, der andere roth ist (s. Cyan-Schwefelwasserstoff). Wr.

Cyan, quantitative Bestimmung. In sehr vielen Fällen kann sie indirect geschehen, indem man die Menge des mit dem Cyan verbundenen Körpers bestimmt. In anderen, und zwar den meisten Fällen verbrennt man die Cyanverbindung durch Glühen mit Kupferoxyd, indem

Isollich. Beim Glühen hinterläßt sie Paracyan. Ueber diese noch näher zu studirenden Zersetzungsproducte des Cyans mit Wasser, Alkohol und Ammoniak siehe Poggend. Annal. 15. p. 627 u. 3. p. 177. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1829. 341. Annal. der Pharm. 22. p. 280; u. 26. p. 63.

*) Diese Substanz enthält Ammoniak. Beim Erhitzen giebt sie Wasser, kohlensaures Ammoniak und Paracyan. Sie soll nach der Formel $C_6N_6H_{12}O_4 = C_6N_6O + N_2H_6 + 3 H_2O$ zusammengesetzt seyn (Johnston, vgl. die vorhergeh. Note).

man ganz so wie bei der Analyse organischer Körper verfährt, und berechnet aus der erhaltenen Menge von Kohlensäure und Stickgas die Menge des Cyans. Alle Cyan-Verbindungen, auf diese Art verbrannt, geben Kohlensäuregas und Stickgas in dem Volum-Verhältniss = 2 : 1. Bei den mit den Alkalimetallen bleibt dabei ein Theil der Kohlensäure mit dem Alkali verbunden zurück. — Aus den in Wasser löslichen einfachen Cyanüren der Alkalimetalle, so wie aus der Cyanwasserstoffsäure, lässt sich der Cyangehalt sehr scharf durch salpetersaures Silberoxyd in Form von Cyansilber ausscheiden. Dieses Cyanür verhält sich sehr ähnlich dem Chlorsilber, es bildet einen weissen, geronnenen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure vollkommen unlöslichen Niederschlag. Die Flüssigkeit, welche freie Cyanwasserstoffsäure oder ein einfaches Alkali-Cyanür enthält, aber keine Chlor-, Brom- oder Jod-Verbindung enthalten darf, wird mit etwas Salpetersäure sauer gemacht und unter starkem Umrühren so lange mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, als noch eine Trübung erfolgt. Der Niederschlag von Cyansilber wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Einfacher ist es, ihn in einem gewogenen Porzellantiegel bei Luftzutritt zu glühen und aus dem zurückbleibenden Silber den Cyangehalt zu berechnen. Hätte man aus einer gemischten Cyan- und Chlor-Verbindung ein Gemenge von Silber-Chlorid und -Cyanid erhalten, so würde man den Niederschlag wägen und dann mit Salzsäure ganz in Chlorsilber verwandeln. Aus der Gewichts-Differenz würde sich dann der Cyan- oder Chlor-Gehalt berechnen lassen.

Wr.

Cyan-Arsen, -Arsin s. Kakodylcyanid.

Cyan-Benzoyl, -Formyl und -Methyl s. Benzoylcyanid etc.

Cyanamid, von J. L. entdeckt, entsteht, wenn man das feste Cyanchlorid mit Ammoniak übergießt und gelinde erwärmt, oder wenn man über das Chlorid trockenes Ammoniakgas leitet. Es verwandelt sich dabei in ein weisses, unkrystallinisches Pulver und in Salmiak, den man mit kaltem Wasser auszieht. Der weisse Körper ist darin unlöslich. In heissem Wasser löst er sich etwas und scheidet sich beim Erkalten in Flocken wieder ab. Beim Erhitzen giebt er ein chlorhaltiges, krystallinisches Sublimat und einen citrongelben Rückstand, der beim Glühen in Cyangas und Stickgas zerfällt. In Aetzkali löst sich das Cyanamid unter Entwicklung von Ammoniak auf, jedoch nur schwierig. Aus der Auflösung fällt Essigsäure eine weisse, flockige Substanz.

Die eigentliche Zusammensetzung dieses Körpers ist noch nicht bekannt. Er enthält Chlor, das ihm nicht durch heisses Ammoniak entzogen werden kann. Er scheint eine Verbindung von Cyanchlorid mit einem Cyanamid ($Cy_2N_2H_4$) zu seyn *).

Wr.

Cyanammonium, cyanwasserstoffsäures oder blausaures Ammoniak = $N_2H_8Cy_2$ oder $N_2H_6 + Cy_2H_2$. Es bildet sich im reinen krystallisirten Zustande, wenn man den Dampf von wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas zusammentreten lässt, oder wenn man gleiche Theile gut getrockneten Salmiak und vorher geschmolzenes Cyankalium, beide fein gerieben, mit einander vermischt und in einer kurzhalssigen Retorte mit gut abgekühlter Vorlage gelinde erwärmt. Oder man leitet

*) Annal. der Pharm. 10. p. 43.

getrocknetes Ammoniakgas durch ein mit Kohle gefülltes glühendes Porzellanrohr, versehen mit einer sehr stark abgekühlten Vorlage zur Condensation des gebildeten Cyanammoniums. Zur Ableitung des Wasserstoffgases ist sie mit einer Ableitungsröhre versehen (vgl. S. 185). Es sublimirt sich in farblosen, durchsichtigen, rechtwinklig 4seitigen Tafeln und in Würfeln. Es riecht und schmeckt zugleich nach Blausäure und nach Ammoniak und ist sehr giftig. Es verflüchtigt sich schon bei 36°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Man kann es nicht aufbewahren, selbst in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich und verwandelt sich in eine schwarzbraune Masse. — Als Auflösung in Wasser erhält man es durch Vermischen von wässriger Blausäure mit liquidem Ammoniak, oder durch Füllen von aufgelöstem Cyanbarium mit schwefelsaurem Ammoniak; nach Ittner am besten durch Destillation einer Auflösung von 3 Thln. Salmiak und 2 Thln. Kaliumeisencyanür in 10 Thln. Wasser. In dieser Auflösung zersetzt es sich ebenfalls sehr rasch unter Bildung der schwarzbraunen Substanz.

Wr.

Cyanäther, Cyansäureäther s. Cyanursäure S. 401.

Cyanäthyl, Aethylcyanür, Cyanwasserstoffäther, Cyannaphta. — Von Pelouze entdeckte Verbindung des Aether-Radicals mit Cyan.

Formel: $C_4H_{10}Cy_2$. — Zeichen: $AcCy_2$.

Zusammensetzung:

		in 100 Thln.
4 At. Kohlenstoff . . .	303,42	43,69
10 „ Wasserstoff . . .	62,39	8,98
2 „ Cyan	328,75	47,33
1 At. Cyanäthyl =	694,56	100,00

1 Vol. Cyanäthylgas besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $\frac{1}{2}$ Vol. Aethylgas; das specifische Gewicht der Verbindung in Dampfgestalt ist nach der Rechnung = 1,9242; nach dem Versuche = 1,9280.

Man erhält das Cyanäthyl, wenn man gleiche Theile Cyankalium und schwefelsaures Aethyloxydkali im trocknen Zustande bei gelinde steigender Wärme destillirt. Das erhaltene Product wird zur Entfernung von beigemengter Blausäure und Alkohol mit dem 4 — 5fachen Volumen Wasser gewaschen, einige Zeit auf 76 — 78° erbitzt und alsdann über Chlorealcium rectificirt.

Das Cyanäthyl ist eine farblose, durchdringend nach Knoblauch riechende Flüssigkeit; es siedet bei 82° C., hat ein specifisches Gewicht von 0,787 bei 15°, ist leicht entzündlich, wenig löslich in Wasser, aber in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen. Sehr giftig. Es wird durch Quecksilberoxyd, aber nicht durch Alkalien zerlegt; die alkoholische Auflösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt.

Bei der Bildung des Cyanäthyls zerlegt sich das Aethyloxyd des schwefelsauren Aethyloxydkalis mit dem Cyankalium in Kali, das an die Schwefelsäure tritt, und in Aethylcyanür, welches überdestillirt (*Journ. de Pharm. XX. S. 399*).

Wl.

Cyanbromid, Bromcyan, Cy_2Br_2 , von Serullas zuerst dargestellt*), entsteht nicht direct. Man gießt auf 2 Thle. Quecksilber-

*) Poggend. Annal. 9. p. 343.

cyanid in einer tubulirten Retorte 1 Thl. Brom und destillirt bei gelinder Wärme. Anfangs muss die Retorte, um die zu heftige Wirkung zu mässigen, von aussen durch Eis abgekühlt erhalten werden. Das Bromcyan wird in einer gut abgekühlten Vorlage condensirt. Es sublimirt sich in farblosen, würfelförmigen und prismatischen Krystallen und ist so flüchtig, dass es schon bei 15° Gasform annimmt. Nach Bineau liegt sein Siedepunkt über 40°. Bei der Verbrennung giebt sein Gas ein gleich grosses Volumen Kohlensäuregas. Das specifische Gewicht seines Gases ist 3,607. Es hat einen sehr heftigen Geruch und ist sehr giftig. In Wasser und Alkohol ist es leicht löslich. Von Alkalien wird es zersetzt.

Wr.

Cyanchlorid, Chlorcyan. Chlorgas und Cyangas, völlig trocken, wirken nicht auf einander, weder im Dunkeln noch im Sonnenschein; dennoch giebt es zwei Verbindungen zwischen beiden; die eine, von Gay-Lussac entdeckt, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gasförmiger, die andere, von Serullas entdeckt, ist ein fester, krystallisirter Körper. Beide haben dieselbe procentische Zusammensetzung; aber das Aequivalent des festen enthält eine 3mal grössere Aequivalentenzahl von Elementen, als das gasförmige (J. L. *).

1) Gasförmiges Cyanchlorid, $Cy_2Cl_2^{**}$, entsteht, wenn Chlorgas in wässrige Blausäure geleitet, oder wenn es im Dunkeln mit benetztem Quecksilbercyanid in Berührung gebracht, oder wenn es über erhitztes Mellon geleitet wird. Man stellt es auf folgende Weise dar: Man füllt grosse Flaschen voll Chlorgas, schüttet auf jedes Litre Gas 5 Grm. gepulvertes Cyanquecksilber hinein, das man mit Wasser etwas anfeuchtet, und stellt die Flaschen in das Dunkle. Nach 24 Stunden sind sie entfärbt und es hat sich Quecksilberchlorid und gasförmiges Cyanchlorid gebildet. Um letzteres abzuscheiden, stellt man die Flaschen in eine Kältemischung von Schnee und Kochsalz, wodurch es sich bald an den Wänden in Krystallen condensirt. Nun öffnet man die Flaschen und schüttet in jede etwas Wasser (bei einem Inhalte von 3 Litre 100 Grm. Wasser), worin sich das Chlorcyan auflöst. Die sämtlichen so erhaltenen Lösungen werden in einen langhalsigen Kolben gegossen und dieser damit beinahe voll gefüllt. Durch eine Röhre verbindet man ihn mit einem Chlorcalciumrohr, aus dessen zweiter Mündung eine Röhre frei in ein leeres Gefäss führt, das zur Aufnahme des Chlorcyans bestimmt ist. Dieses Gefäss wird in eine Kältemischung gestellt. Wenn die Fugen gehörig schliessen, wird der Kolben erhitzt, wobei sich das Chlorcyan gasförmig entwickelt und dadurch die Flüssigkeit ins Sieden versetzt. In dem leeren, abgekühlten Gefässe setzt es sich in Krystallform ab. Bereitet man es durch Einleiten von Chlorgas in wässrige Blausäure, so muss es, zur Reinigung von Salzsäure, ausser durch Chlorcalcium, auch durch ein mit Marmorstücken gefülltes Rohr geleitet werden.

Dieses Cyanchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses

*) Berthollet in Annales de Chimie, 1, p. 35. Gay-Lussac ebendas, 95, p. 200; auch in Gilb. Annal. 53, p. 168. — Serullas in Poggend. Annal. 11, p. 87 — 14, p. 443 — 21, p. 495. Liebig in Annal. der Pharm. 10, p. 38.

**) Es ist eigentlich zuerst von Berthollet beobachtet und von ihm oxydirte Blausäure genannt worden; aber Gay-Lussac erkannte seine wahre Natur; er nannte es anfangs Chloreycensäure.

Gas von unerträglich heftigem, zu Thränen reizenden Geruch. Bei -18° krystallisirt es in langen durchsichtigen Prismen. Bei -12° bis 15° oder unter einem Druck von 4 Atmosphären ist es ein farbloses Liquidum, in welchem Zustande es sich leicht in zugeschmolzenen Röhren aufbewahren lässt. Wasser löst bei $+20^{\circ}$ das 25fache Volumen des Gases auf, Alkohol das 100, Aether das 50fache. Diese Lösungen, wenn sie frei von Salzsäure sind, röthen nicht Lackmus. Die wässrige Lösung scheint sich allmählig zu zersetzen. Mit den Alkalien bildet es ein Chlorür und ein cyansaures Salz. Antimon in seinem Gase erhitzt, bildet Antimonchlorid und $\frac{1}{2}$ Volumen Cyangas. Sein specifisches Gewicht ist 2,12444. Es ist sehr giftig.

Bei der Aufbewahrung in zugeschmolzenen Gefäßen erleidet das liquide Chlorcyan bald eine Veränderung, die hauptsächlich in einer Umsetzung in das folgende, bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirte, zu bestehen scheint, indessen noch nicht hinlänglich studirt ist*). Es bilden sich darin grose, klare Krystalle, während die übrige Flüssigkeit gelblich und dickflüssiger wird und beim Oeffnen der Röhre nicht mehr Gasform annimmt.

Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber oder seine wässrige Auflösung mit Chlorgas dem Sonnenschein aus, so entsteht ein gelbes, in Wasser untersinkendes, höchst heftig riechendes Liquidum. In Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser vermischt, scheidet sich eine camphorartige, krystallinische Materie ab. Durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf feuchtes Cyanchloridgas scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. Alle diese Körper verdienen eine nähere Untersuchung**).

2) Festes Cyanchlorid, Cy_6Cl_6 , entsteht durch Einwirkung von Chlorgas auf wasserfreie Cyanwasserstoffsäure unter dem Einfluss des Lichts. Man bereitet es auf folgende Weise: Man schüttet wasserfreie Blausäure in eine mit getrocknetem Chlorgas gefüllte Flasche, die man dabei, wegen zuweilen eintretenden Zerspringens beim Verschließen, mit einem nassen Tuche umgibt, und stellt sie, wohl verschlossen, 24 Stunden lang in den Sonnenschein. Auf jedes Litre Chlorgas nimmt man 1 Grm. Blausäure. In dem Maße als die Farbe des Chlors verschwindet, condensirt sich an den Wänden ein farbloses Liquidum, das sich allmählig verdickt und zu einer weißen krystallinischen Substanz erstarrt, die das Cyanchlorid ist. Nachdem man die Wirkung noch einige Tage lang sich hat fortsetzen lassen, treibt man aus der Flasche das gebildete Chlorwasserstoffsäuregas durch einen Blasebalg aus, bringt ein wenig Wasser nebst einer Parthie gröblicher Glasstückchen hinein und sucht durch Schütteln das Cyanchlorid von den Wänden abzulösen. Nachdem man es von den Glasstücken abgeschlämmt hat, befreit man es durch Waschen auf einem Filtrum von anhängender Salzsäure***), presst es zwischen Papier und lässt es unter der Luftpumpe vollständig trocknen. Zur Reinigung wird es in einer Retorte der Destillation unterworfen, wobei Cyansäure zurückbleibt. Enthielten das Chlorgas und die Blausäure Wasser, so erhält man Salmiak, Cyanammonium und Kohlensäure.

Man kann dieses Cyanchlorid auch erhalten durch Erhitzen von Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas. Aufser Chlorschwefel und

*) Persoz, introduction à l'étude de la chimie moléculaire p. 150.

***) Poggend. Annal, 14, p. 460.

****) Beim Abdampfen erhält man aus diesem Wasser Cyansäure.

anderen Producten bildet sich Cyanchlorid, zu 4—5 Proc. vom Gewicht des angewandten Salzes, das sich zuletzt in langen Nadeln sublimirt, zum Theil aber im Chlorschwefel aufgelöst ist, woraus man es erhält, wenn man ihn bei gelinder Wärme in einem Strome von Chlorgas abdestillirt (J. L.).

Dieses Cyanchlorid krystallisirt in glänzend weißen Prismen und hat einen stechenden, Thränen erregenden Geruch; in Entfernung riecht es höchst ähnlich den Mäuse-Excrementen. Es schmeckt stechend, jedoch nur schwach. Sein specifisches Gewicht ist 1,320. Es schmilzt bei 140° und siedet bei 190°. Sein specifisches Gewicht in Gasform ist 6,39 (Bineau), es enthält also in 1 Vol. $1\frac{1}{2}$ Vol. Cyangas und $1\frac{1}{2}$ Vol. Chlorgas, condensirt von 3 zu 1 Vol. Mit feuchter Luft in Berührung stößt es Dämpfe von Salzsäure aus. Mit Kalium entzündet es sich und bildet Chlor- und Cyan-Kalium. Mit den Alkalien bildet es Chlorüre und cyanursäure Salze; mit concentrirtem kaustischen Ammoniak Cyanamid. Mit Wasser digerirt, zersetzt es sich und bildet damit Chlorwasserstoffsäure und Cyanursäure. Dieselbe Zersetzung erleidet es, unter freiwilliger Erhitzung der Flüssigkeit, in wasserhaltigem Alkohol. In absolutem Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung löslich. Es ist sehr giftig.

Wr.

Cyanige Säure existirt nicht. Eine Zeit lang hatte man irri- gerweise die Cyansäure so genannt, während man der Cyanursäure den Namen Cyansäure gab.

Cyanit, Disthen, Rhätizit, ist ein in Formen des 1 und 1gliedrigen Systems krystallisirendes, oder in blättrigen, strahligen und faserigen Massen vorkommendes Mineral, dessen Härte auf den verschiedenen Flächen der Krystalle sehr ungleich ist und von der des Kalkspaths bis zu der des Quarzes schwankt. Die blaue Farbe ist beim eigentlichen Cyanit die herrschende, während auch gelbe, rothe und graue Abänderungen vorkommen. Das specif. Gew. ist = 3,5 — 3,7. Eigenthümlich und nicht selten ist das Zusammenwachsen von Cyanit- und Staurolithkrystallen, die dann die Säulenflächen parallel haben, oder sich gegenseitig einschließen.

Die Gebirgsarten, in denen der Cyanit eingewachsen sich findet, sind insbesondere Glimmer-, Thon- und Talkschiefer, und der St. Gott- hardt so wie Tyrol gehören mit zu den Hauptfundorten.

Die chemische Natur des Cyanits, welcher im Wesentlichen nur aus Kieselsäure und Thonerde besteht, ist noch nicht mit Sicherheit festge- stellt, insbesondere die Frage, ob die Substanz im reinen Zustande wirk- lich verschiedene Verbindungen begreift, wie es den Anschein hat, da der Kieselsäuregehalt zwischen 30 und 40 Proc. schwankt. Arfvedson erklärte ihn für $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3$, während andere Analysen ihm die Zu- sammensetzung des Andalusits gaben, und v. Kobell neuerlich den Ausdruck $2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 3 (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_3)$ vorgeschlagen hat. B.

Cyanjodid, Jodcyan, Cy_2J_2 , von H. Davy entdeckt*). Die Vereinigung erfolgt nicht unmittelbar; man erhält es durch gelindes Erwärmen von Quecksilber- oder Silbercyanid oder von Kupfercyanür mit Jod. Man ver- mischt innig und rasch 2 Thle. fein geriebenes Quecksilbercyanid mit 1 Thl. zu Pulver geriebenem Jod, beide wohl getrocknet, füllt das Gemenge

*) Gilbert's Annal. 54. p. 384. — 69. p. 261. Poggend. Annal. 2. p. 334.

in den untern Schenkel einer im Winkel gebogenen, langen Glasröhre und erwärmt dieses Ende im Oelbade mehrere Stunden lang zwischen 150° und 200° , während man den leeren Schenkel kalt erhält. Es bildet sich rothes Quecksilberjodid, welches zurückbleibt, und Cyanjodid, welches sich sublimirt. Erhitzt man ungleichförmig und zu stark, so wird letzteres durch ersteres verunreinigt.

Das Jodcyan bildet farblose, sehr feine, aber sehr lange, durchsichtige Prismen, oft zu einer lockern, voluminösen Wolle verwebt. Es riecht höchst durchdringend, die Augen stark zu Thränen reizend, schmeckt äußerst beissend und ist sehr giftig. Sein Verflüchtigungspunkt liegt weit über 100° . In Wasser, Alkohol und Aether ist es ohne Zersetzung leicht löslich. Die wässrige Lösung mit Quecksilber geschüttelt, giebt Jodquecksilber und freies Cyan. Sein Dampf, durch ein glühendes Glasrohr geleitet, zerfällt in Joddampf und Cyangas. Schwefelwasserstoffgas bildet mit seiner Lösung in Wasser Blausäure, und Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel. Von Alkalien wird es zersetzt; trocknes Chlorgas ist ohne Wirkung darauf. Wr.

Cyanmetalle, Cyanüre, Cyanide, werden die Verbindungen des Cyans mit den Metallen genannt. Sie gehören, nach Berzelius, zu den Haloïdsalzen. Bis jetzt sind nur die den basischen Oxyden proportionalen Cyanmetalle bekannt; die den Superoxyden und Metallsäuren entsprechenden sind noch nicht entdeckt. Das dem Oxydul entsprechende Cyanmetall wird Cyanür, das dem Oxyd entsprechende Cyanid oder Sesquicyanid genannt, z. B. Eisencyanür, Eisencyanid. Wo nur eine Verbindungsstufe existirt, setzt man auch häufig blofs dem Namen des Metalls den Namen Cyan voran und sagt z. B. Cyankalium, Cyanquecksilber.

Nur zwei Metalle, nämlich Kalium und Natrium, können sich unmittelbar mit Cyan vereinigen. Die übrigen Cyanmetalle entstehen durch wechselseitige Zersetzung von Oxyden mit Cyanwasserstoffsäure oder von anderen Metallsalzen mit den löslichen Cyanüren der Alkalimetalle. Alle unlöslichen Cyanüre können durch Fällung des essigsauren Salzes mit Blausäure dargestellt werden. Es sind namentlich die Oxyde der edlen Metalle, die sich mit Blausäure mit der größten Leichtigkeit und zum Theil unter sehr starker Temperaturerhöhung in Cyanüre verwandeln. Von den Erdenmetallen und einigen anderen ähnlichen Metallen sind noch keine einfache Cyanüre mit Sicherheit bekannt. Die Cyanmetalle sind alle feste Körper; man kennt bis jetzt noch kein liquides oder gasförmiges Cyanür.

Die Cyanüre der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, ihre Lösungen reagiren alkalisch und werden durch die schwächsten Säuren, selbst die Kohlensäure, unter Bildung von Blausäure zersetzt. Enthalten sie freies Alkali oder freie Blausäure, so färben sie sich rasch braun, unter Bildung derselben braunen Substanz, welche bei der freiwilligen Zersetzung der Blausäure entsteht. Werden ihre Lösungen mit überschüssigem Alkali gekocht, so werden sie in Ammoniak und ameisensaure Salze verwandelt. Dagegen können die Cyanüre von Kalium und Natrium, wenn sie wasserfrei sind und die Luft keinen Zutritt hat, bei Glühhitze geschmolzen werden, ohne dass sie sich zersetzen. An der Luft geschmolzen oxydiren sie sich zu cyansauren Salzen.

Die Cyanüre der edlen Metalle zerlegen sich beim Erhitzen in Cyangas und Metall (z. B. Quecksilbercyanid) oder in Cyangas und eine nie-

drigere Cyanstufe (z. B. Silbercyanid). Die Cyanüre der übrigen Metalle geben beim Erhitzen Stickgas und Kohlenmetalle, zum Theil vielleicht auch Paracyanmetalle. Die Cyanüre der meisten schweren, besonders die der edlen Metalle, werden nicht von verdünnten Sauerstoffsäuren zersetzt. Die meisten werden durch Schwefelwasserstoffgas und durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt, unter Bildung von Cyanwasserstoff.

Die meisten, wahrscheinlich alle, Cyanmetalle haben die Fähigkeit, sich unter einander in bestimmten, indessen bei ungleichen Metallen verschiedenen Proportionen zu verbinden. Die von den Alkalicyanüren mit anderen Cyanüren gebildeten Doppelcyanüre sind in Wasser löslich und krystallisirbar; sie entstehen durch Auflösung des andern Cyanürs in der Lösung des alkalischen Cyanürs. So z. B. lösen sich die Cyanüre von Gold, Palladium, Platin, Silber, Nickel, Kupfer, Zink, Eisen etc. mit Leichtigkeit in einer Lösung von Cyankalium auf. Aus diesen Verbindungen werden jene Metalle nicht durch kaustische und kohlen-saure Alkalien oder Chlorüre ausgeschieden; aus den Eisendoppelcyanüren wird das Eisen selbst nicht durch Schwefelalkalien gefällt. Die Doppelcyanüre, welche die Cyanüre der übrigen (schweren) Metalle unter sich bilden, sind, wie es scheint, alle in Wasser unlöslich, und entstehen als Niederschläge durch wechselseitige Zersetzung eines Alkalidoppelcyanürs mit dem aufgelösten Salz eines andern Metalls. Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür ($2\text{KC}_2 + \text{FeC}_2$) bildet mit einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd essigsaueres Kali und Bleieisencyanür ($2\text{PbC}_2 + \text{FeC}_2$), welches sich als weißer Niederschlag abscheidet. Die Alkalicyanüre in diesen Verbindungen können also durch Aequivalente der Cyanüre von anderen Metallen vertreten werden. Bei einigen dieser Doppelcyanüre hat man gefunden, dass diese Vertretung sogar durch Cyanwasserstoff geschehen kann. So z. B. giebt es ein dem Kaliumeisencyanür analog zusammengesetztes Wasserstoffeisencyanür $= 2\text{H}_2\text{C}_2 + \text{FeC}_2$. Diese Wasserstoffdoppelcyanüre verhalten sich merkwürdigerweise wie Säuren, sie sind im Wasser löslich, haben einen sauren Geschmack, reagiren auf Pflanzenfarben sauer und treiben aus den kohlen-sauren Alkalien die Kohlensäure aus; die Blausäure darin hat gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren.

Die Doppelcyanüre gehen wieder unter sich Verbindungen ein. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von Kaliumeisencyanür, so erhält man einen aus kleinen gelblichen Krystallen bestehenden Niederschlag, der aus 1 Atom Kaliumeisencyanür und 1 At. Bariumeisencyanür besteht. Die meisten Niederschläge, die durch wechselseitige Zersetzung von Doppelcyanüren mit Metallsalzen entstehen, sind oder enthalten solche Verbindungen von zwei Doppelcyanüren.

J. L. betrachtet die Doppelcyanüre nicht als Halöiddoppelsalze, wie Berzelius, sondern als einfache Salze, bestehend aus einem Metall in Verbindung mit einem zusammengesetzten Salzbildner oder Radical, welches aus den Elementen des Cyans und dem zweiten Metall des Doppelcyanürs besteht. Die Wasserstoffdoppelcyanüre betrachtet er als die Wasserstoffsäuren dieser Radicale. Nach ihm ist z. B. das Wasserstoffeisencyanür ($2\text{H}_2\text{C}_2 + \text{FeC}_2$) eine Wasserstoffsäure, bestehend aus 2 Aequivalenten Wasserstoff und 1 Aeq. eines Radicals, welches aus 1 At. Eisen, 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff besteht, und welches er Ferrocyan nennt. Sein Aequivalent $= 1328,94 = \text{FeC}_6\text{N}_6$, wird mit Cfy bezeichnet. Die obige Verbindung ist hiernach die Ferrocyanwasserstoffsäure $= \text{Cfy} + 4\text{H}$; das Kaliumeisencyanür, das durch Sättigung dieser Säure

mit Kali erhalten werden kann, ist Ferrocyankalium = $Cfy + 2K$, die Bleiverbindung Ferrocyanblei = $Cfy + 2Pb$. Die oben erwähnten Verbindungen der Doppelcyaniüre unter einander sind Ferrocyanmetalle, z. B. Ferrocyankalium, worin das eine Atom Kalium durch 1 Atom Barium ersetzt ist.

Die Cyanüre der Alkalien bilden mit vielen Chlor-, Brom- und Jodmetallen Doppelverbindungen. Wr.

Cyanmethy. s. Methylecyanür.

Cyannaphta, Cyanwasserstoffäther, s. Cyanäthyl.

Cyanoil, *cyanoile*, nennt Rossignon ein von ihm entdecktes, bei der Gährung ausgepresster Mandelkuchen, so wie mancher, blausäurehaltiger Kernfrüchte sich erzeugendes, flüchtiges Oel.

Zur Darstellung des Cyanoils breitet man zerquetschte und befeuchtete Mandelkuchen auf Papier aus, bis die Masse in Gährung kommt. Man destillirt nun die gegohrne Masse vorsichtig und fängt das Uebergehende, welches anfangs etwas Essigsäure enthält, in einer Kalilauge enthaltenden Vorlage auf. Das Cyanoil schwimmt auf letzterer in Gestalt gelblicher Tropfen, die zuerst mit Chlor behandelt, dann nochmals über Kali rectificirt werden. Auch wenn man den Mandelbrei mit Käse gähren lässt, erhält man Cyanoil.

Es ist farblos, ölartig, den bitteren Mandeln ähnlich riechend, etwas herb und scharf schmeckend, unlöslich in Wasser, von einem spec. Gewicht = 1,009, mit purpurrother Flamme brennend. An der Luft verflüchtigt es sich langsam, ohne sich zu verändern; von Kali, Chlor, Brom und Jod wird es nicht (?) zersetzt; mit Salpetersäure mischt es sich in allen Verhältnissen und löst Camphor, Naphtalin und Wachs auf. Nach Rossignon besteht dieses, einer nähern Untersuchung noch entgegenstehende Product in 100 Thln. aus 69,42 Kohlenstoff, 10,54 Wasserstoff, 7,02 Sauerstoff und 13,02 Stickstoff (*Compt. rend. T. XIII. p. 61.*) Wl.

Cyanoforn syn. mit Formylcyanid.

Cyanphosphor, eine noch problematische Verbindung, die nach Canedella*) entstehen soll, wenn man 20 Thle. Quecksilbercyanid mit 5 Thln. Phosphor in einer Glasröhre erhitzt, wobei sehr leicht gefährliche Explosionen entstehen. Der Cyanphosphor ist weiß, ohne bestimmte Form, riecht stechend nach Phosphor und Cyan und verflüchtigt sich in offenen Gefäßen von selbst. Mit Wasser zersetzt er sich in Cyanwasserstoff und phosphorige Säure, dem zufolge er P_2Cy_6 wäre. Wr.

Cyansäure, *Acidum cyanicum*, Verbindung von Cyan mit Sauerstoff; entdeckt von Wr.**)

Formel: C_2N_2O , Zeichen: Cy_2O .

*) *Annal. der Pharm.* 18. p. 70.

**) *Gilbert's Annalen* 71. p. 95. 73. p. 157. *Poggend. Annal.* 1. p. 117. 5. p. 385. 20. p. 369.

Zusammensetzung (Wr.):

1 Aeq. Cyan . . .	328,75	. 76,68	} =	2 At. C . . .	35,39
1 » Sauerstoff . . .	100,00	. 23,32		2 » N . . .	41,29
				1 » O . . .	23,32
1 At. Cyansäure. =	428,75	100,00			100,00

Im wasserhaltigen Zustande:

1 At. Cyansäure . . .	428,75	. 79,22	} =	2 At. C . . .	28,03
1 » Wasser . . .	112,48	. 20,78		2 » N . . .	32,71
				2 » H . . .	2,29
				2 » O . . .	36,97
1 At. Cy_2O_4 =	541,23	100,00			100,00

Die Cyansäure entsteht nicht durch unmittelbare Oxydation von freiem Cyan, sie bildet sich aber sehr leicht unter folgenden Umständen:

1) Wenn Cyangas von den Lösungen der kaustischen Alkalien und Erden aufgenommen wird, wobei die Hälfte des Alkalis mit der Hälfte des Cyans ein Cyanür, und die andere Hälfte ein cyansaures Salz bildet, indem die zweite Hälfte des Cyans mit dem Sauerstoff der einen Alkali-Hälfte in Verbindung tritt.

2) Wenn man wasserfreies kohlen-saures Alkali in Cyangas oder mit einem wasserfreien Cyanmetall, z. B. mit Quecksilbercyanid, bis zum schwachen Glühen erhitzt, wodurch man ein geschmolzenes Gemenge von Cyanür und cyansaurem Salz erhält.

3) Wenn die Cyan-Alkalimetalle bei Luftzutritt geschmolzen oder mit leicht reducirbaren Oxyden, mit Superoxyden, mit beschränkten Mengen von salpetersauren Salzen vermischt und erhitzt werden (s. cyan-saures Kali).

4) Wenn man in geschmolzenes Kalihydrat so lange Melam, Ammelin oder Ammelid einträgt, als es noch davon aufnimmt. Die geschmolzene klare Masse erstarrt beim Erkalten zu reinem cyansauren Kali (J. L.).

Die Cyansäure ist nicht im wasserfreien Zustande bekannt. Aber selbst die wasserhaltige Säure lässt sich nicht direct auf die gewöhnliche Weise aus ihren Salzen darstellen, weil sie sich, geschieden von den Basen, mit dem anwesenden Wasser fast augenblicklich in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

Es giebt bis jetzt nur einen einzigen Weg, auf dem die wasserhaltige Säure mit Sicherheit rein dargestellt werden kann, nämlich durch Erhitzen der Cyanursäure. Diese Säure hat im verwitterten Zustande dieselbe procentische Zusammensetzung, wie die wasserhaltige Cyansäure und setzt sich durch Einwirkung der Wärme in diese um. Man füllt verwitterte und gut ausgetrocknete Cyanursäure in eine Retorte mit langem und möglichst engem Hals und erhitzt nach und nach, zuletzt bis zum anfangenden Glühen. An den Hals fügt man eine Vorlage, die man mit einem Gemenge von Kochsalz und Schnee umgiebt; auch den Retortenhals sucht man möglichst weit hinauf kalt zu erhalten. Die Cyansäure sammelt sich als eine farblose Flüssigkeit an, gewöhnlich etwas unklar durch entstandenes Cyamelid. In dem Retortenhalse findet man gewöhnlich ein Sublimat, bestehend aus einem Gemenge von unveränderter Cyanursäure und Cyamelid. — Mit Anwendung einer angemessenen Abkühlung gelingt vielleicht die Darstellung auch aus cyansaurem Kali oder Bleioxyd durch Zersetzung mit trockenem Chlorwasserstoffsäure- oder

Schwefelwasserstoffgas, auf die Art, wie bei der Darstellung der concentrirten Ameisensäure beschrieben worden ist (Tbl. I. S. 296).

Die Cyansäure ist ein farbloses, dünnes Liquidum; sie hat einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu seyn und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht und lange gasförmig zu erhalten. Ihr Dampf reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, reizt die Augen sogleich zu starkem Thränen und verursacht an den Händen heftiges Beissen. Wenige Materien wirken so ätzend, wie diese Säure; der kleinste Tropfen auf die Haut gebracht, erzeugt darauf in einem Augenblicke und unter heftigen Schmerzen eine weisse Blase. Sie ist mindestens eben so gefährlich zu handhaben wie die concentrirte Flussssäure. — Ihr Dampf ist nicht entzündbar.

Diese liquide Säure ist von sehr geringer Beständigkeit. Aus der Kältemischung herausgenommen, wird die Säure, sobald das Gefäß die gewöhnliche Lufttemperatur anzunehmen anfängt, trübe, milchig, sie fängt an zu kochen, verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiförmig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, dass sie umhergeschleudert wird und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäßes befürchtet. Die Säure findet man hierauf in eine trockne, geruchlose, schneeweisse Substanz, in Cyamelid verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft, Feuchtigkeit und Druck ganz unabhängigen Metamorphose sind kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Bei 0° geht sie langsamer und ohne Explosionen vor sich.

Wasser absorbirt den Cyansäuredampf momentan, indem es sich damit zersetzt und Ammoniak und Kohlensäure bildet, die unter Aufbrausen entweicht. 1 At. wasserhaltige Cyansäure verwandelt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Kohlensäure. Da sich das entstandene Ammoniak mit der nachfolgenden Säure sättigt, so erhält man beim nachherigen Abdampfen der Flüssigkeit Harnstoff. Leitet man den Dampf in Eis, so schmilzt es rasch zu einer stark riechenden Auflösung von Cyansäure in Wasser. Ueber 0° fängt sie an, stark aufzubrausen und sich auf die obige Weise zu zersetzen. In beiden Fällen bildet sich zugleich etwas Cyamelid. Wr.

Cyansaure Salze. Nur wenige sind bekannt. Sie sind erkennbar an der Eigenschaft, mit stärkeren Säuren unter Aufbrausen Kohlensäuregas zu entwickeln, welches von einer Portion unzersetzt sich verflüchtigender Cyansäure den durchdringenden Geruch der letztern hat. Die Flüssigkeit entwickelt nachher mit Alkalihydrat Ammoniak. Die cyansauren Salze der fixen Alkalien vertragen Rothglühhitze ohne Zersetzung. In Wasser aufgelöst, verwandeln sie sich, namentlich in der Wärme, in kurzer Zeit in Bicarbonate und abdunstendes Ammoniak.

Zusammensetzung der bekannten cyansauren Salze.

	Atomgewicht.	Säure.	Base.
Cy_2O, KO	1018,67	42,09	57,91
Cy_2O, BaO	1385,63	30,94	69,06
Cy_2O, PbO	1823,25	23,51	76,49
Cy_2O, AgO	1880,36	22,80	77,20

Cyansaures Ammoniumoxyd, Cy_2O, N_2H_8O oder $Cy_2O, N_2H_6 + aq.$ ist noch nicht im festen Zustande bekannt. In aufgelöster

Form bildet es sich durch Zersetzung von cyansaurem Silberoxyd mit einer Auflösung von Salmiak, oder von cyansaurem Bleioxyd mit Ammoniak. Die Lösung verhält sich wie ein cyansaures Salz. Erwärmt man sie aber oder lässt sie auch nur freiwillig verdunsten, so verwandelt sich das Salz in krystallisirenden Harnstoff, einen Körper, der dieselbe procentische Zusammensetzung hat, wie das cyansaure Ammoniumoxyd (s. Harnstoff). — Lässt man den Dampf von Cyansäure in einem trocknen Gefäße mit trockenem Ammoniakgas zusammentreten, so condensiren sie sich unter starker Erhitzung zu einem schneeweissen Pulver. Dies ist ein wirkliches cyansaures Ammoniak mit Ueberschuss an Base. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten der Lösung entwickelt es Ammoniak und setzt sich dabei in Harnstoff um. Dieselbe Veränderung erleidet es auch in trockner Form allmählig an der Luft, beim Erwärmen sogleich; in Ammoniakgas erhält es sich unverändert.

Cyansaurer Baryt, Cy_2O , BaO , entsteht durch Sättigen von Barythydrat mit Cyangas und nachherige Zersetzung des Cyanbariums durch Kohlensäuregas; oder durch Vermischen der concentrirten Lösungen von cyansaurem Kali und essigsauerm Baryt und nachherigen Zusatz von Alkohol. Am besten erhält man es durch Erhitzen des cyanursaueren Baryts in einer Retorte bis zum Schmelzen. Die zurückbleibende geschmolzene Masse ist cyansaurer Baryt. Vielleicht lässt es sich auch durch Glühen von Bariumeisencyanür (erhalten durch Zersetzung von Bleieisencyanür mit Schwefelbarium) vorthellhaft darstellen. Es krystallisirt in kleinen Prismen. Seine Lösung in Wasser wird beim Abdampfen zersetzt in kohlensauren Baryt und Ammoniak.

Cyansaures Bleioxyd, Cy_2O , PbO , entsteht durch Fällung von essigsauerm Blei mit cyansaurem Kali. Das Salz bildet einen aus feinen Krystallnadeln bestehenden weissen Niederschlag, der in kochendem Wasser löslich ist.

Cyansaures Kali, Cy_2O , KO . Man erhält es am besten nach einer der beiden folgenden Methoden:

a) Man vermischt sehr innig 6 Thle. durch Erhitzen in einem eisernen Gefäße entwässertes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) mit 2 Thln. völlig trockenem kohlensauren Kali und hierauf mit 8 Thln. sehr fein geriebenem Braunstein. Dieses Gemenge erhitzt man in einem Tiegel einige Zeit bei sehr gelinder Glühhitze, bis eine Probe, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, mit Eisensalzen kein Blau mehr giebt. Durch den Zusatz von kohlensaurem Kali wird auch das Cyan des Eisencyanürs, das sonst verloren gehen würde, als cyansaures Kali erhalten. Die schwarze Masse wird nach dem Erkalten fein gerieben, in einem Kolben mit dem mehrfachen Volumen Weingeist von etwa 80 Proc. übergossen, damit $\frac{1}{4}$ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit siedend heiss von der noch ungelösten festen Masse auf ein Filtrum abgegossen. Beim Erkalten setzt sich das cyansaure Kali in Gestalt feiner Krystallblättchen in großer Menge ab. Man gießt den Weingeist davon ab und zurück auf die Masse, die damit von neuem ausgekocht wird. Dies wiederholt man unter Ersetzung des verdunstenden Alkohols so oft, als noch cyansaures Kali von neuem auskrystallisirt. Man lässt das Salz auf einem Filtrum gut abtropfen, drückt es aus, wäscht es einigemal mit kaltem starken Alkohol ab, presst es abermals aus und lässt es dann bei 100° oder im leeren Raume über Schwefelsäure rasch trocknen. Es muss in vollkommen trocken

und dicht schließenden Gefäßen verwahrt werden, weil es sich mit Feuchtigkeit äußerst leicht in Ammoniak und Bicarbonat verwandelt (Wr.).

b) Man bringt rohes Cyankalium*) in einem Thontiegel zum Schmelzen und trägt nach und nach in kleinen Portionen fein geriebene und gut getrocknete Bleiglätte hinein. Das Bleioxyd wird augenblicklich zu Metall reducirt, indem sich das Cyankalium zu cyansaurem Salz oxydirt. Man verstärkt zuletzt die Hitze, damit sich das Blei geschmolzen ansammelt, gießt die Masse, die wesentlich aus cyansaurem Kali besteht, aus, reibt sie zu feinem Pulver und kocht sie, wie oben, wiederholt mit Weingeist aus (J. L.).

Das cyansaure Kali krystallisirt in dünnen, durchsichtigen Blättchen; seine Krystallform ist nicht untersucht. Es schmeckt kühlend wie Salpeter; es ist ohne Zersetzung leicht schmelzbar. In Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösung fängt bald an, nach Ammoniak zu riechen, indem sich die Cyansäure allmählig gänzlich zersetzt, und zuletzt schießen Krystalle von Kali-Bicarbonat an. Durch Erhitzen geht diese Zersetzung sogleich vor sich. In absolutem Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Wird seine concentrirte Lösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so scheidet sich cyanursäures Kali ab. Kalium löst sich in dem schmelzenden Salze ruhig auf und bildet damit Kali und Cyankalium.

Cyansaures Silberoxyd, Cy_2O , AgO , wird durch wechselseitige Zersetzung als weißer Niederschlag erhalten; ist in siedendem Wasser etwas löslich. Beim Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße wird es schwarz, schmilzt und verwandelt sich unter Feuererscheinung in Silbercyanür (Ag_2Cy_2). In Ammoniak ist es leicht löslich; aus der Lösung schießt es beim Verdunsten in Verbindung mit Ammoniak in großen, halbdurchsichtigen Krystallblättern an. An der Luft und in Wasser verlieren sie das Ammoniak und werden undurchsichtig. Wr.

Cyan-Schwefelwasserstoff. — Cyangas und Schwefelwasserstoffgas vereinigen sich in zweierlei Verhältnissen und bilden eine krystallisirte gelbe Verbindung, entdeckt von Gay-Lussac**), und eine krystallisirte orangerothe, entdeckt von Wr.***). Ihre Zusammensetzung ist von Völkkel festgestellt worden†).

1) Die rothe Verbindung. Formel: $C_2N_2H_4S_2 = C_2N_2H_2S + H_2S$. Das eine Wasserstoffäquivalent darin kann durch Metalle vertreten werden. Sie entsteht, wenn man Cyangas und Schwefelwasserstoffgas zusammen in Wasser oder am besten in Alkohol leitet, in dem Verhältniss, dass das Schwefelwasserstoffgas beständig im Ueberschuss ist. Der Alkohol färbt sich zuerst gelb, dann allmählig lebhaft gelbroth, und nun scheidet sich der rothe Körper in kleinen Krystallen ab. Nachdem man die Einleitung des Cyangases unterbrochen hat, leitet man noch eine Zeit-

*) Um es zu erhalten, erhitzt man Blutlaugensalz in einem eisernen Topfe, bis es alles Wasser verloren hat, vermischt 8 Theile davon innig mit 3 Theilen trockenem kohlen-sauren Kali und schüttet die Masse auf einmal in einen vorher schwach glühend gemachten Thontiegel. Man erhält sie so lange im Schmelzen, bis eine herausgenommene Probe beim Erkalten weiß wird. Man gießt dann die Masse, die ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali ist, von dem reducirten Eisen ab (J. L.).

**) Annales de Chim. 95. p. 136.

***) Poggend. Annal. 3. p. 177 u. 24. p. 167.

†) Annal. der Ch. u. Pharm. 38. p. 314.

lang Schwefelwasserstoffgas in die Flüssigkeit, weil sonst zugleich auch die gelbe Verbindung entsteht. Durch Umkrystallisiren aus heißem Alkohol reinigt man die Krystalle von etwas anhängendem Mercaptan.

Dieser Körper bildet kleine glänzende Krystalle von sehr schöner orangeröther Farbe. In kaltem Wasser ist er kaum löslich. Wenn er sich im Wasser bildet, so scheidet er sich in dicken, aus feinen Krystallnadeln bestehenden orangegelben Flocken ab. Beim gelinden Erhitzen sublimirt er sich zum Theil unverändert, zum Theil zersetzt er sich und giebt viel Schwefelammonium und Kohle. Mit metallischem Kupfer erhitzt, giebt er sehr viel Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird er mit gelber Farbe aufgelöst, von Wasser wird er wieder unverändert gefällt. Schwefligsaures Gas, Chlorwasserstoffgas und Chlorgas sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung darauf. Wird er aber mit Salzsäure gekocht, so wird er, unter Aufnahme der Bestandtheile von 3 Atomen Wasser, in Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Oxalsäure verwandelt. Seine Lösung in Alkohol giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben, mit Cyanquecksilber einen weißen, mit schwefelsaurem Kupferoxyd einen schwarzgrünen, mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben Niederschlag, welcher letztere sich bald nachher, unter Entwicklung von Cyangas, in schwarzes Schwefelsilber verwandelt.

In verdünnter kalter Kalilauge löst sich der rothe Körper zu $KS + C_2N_2H_2S$ auf; Säuren scheiden ihn wieder unverändert ab. Erhitzt man ihn mit concentrirter Kalilauge, so wird er zerstört und man findet in der Auflösung Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Ganz anders wirkt eine siedendheiße verdünnte Kalilauge. Beim Kochen damit erhält man Ammoniak, Schwefelkalium und oxalsaures Kali. In dem erstern Falle wird also aller Wasserstoff von 2 At. des Körpers mit dem Sauerstoff von 4 At. Kali als Wasser abgeschieden, in dem andern Fall zersetzt sich 1 At. des Körpers mit 2 At. Kali und 1 At. Wasser und bildet 2 At. Schwefelkalium, 1 At. oxalsaures Kali und 1 Aeq. Ammoniak. Dieses letztere Verhalten, so wie das mit Salzsäure, ist ganz analog dem Verhalten des Oxamids; in der That haben auch beide einerlei Zusammensetzungsweise, der rothe Körper kann als Oxamid betrachtet werden, worin die 2 Sauerstoffatome durch Schwefelaequivalente vertreten sind (Völckel). Von Ammoniak wird er nicht verändert, weder vom liquiden, noch vom trockenen, was auffallend genug ist.

Die Bleiverbindung, $PbS + C_2N_2H_2S$, ist ein lebhaft gelbes Pulver, ähnlich dem chromsauren Bleioxyd. Man erhält sie am besten durch Fällen einer kalten Lösung des rothen Körpers in Alkohol mit essigsaurem Blei, von dem man einen Ueberschuss vermeiden muss, weil dadurch der Niederschlag partiell zersetzt zu werden anfängt. Er darf nicht in der Wärme getrocknet werden. Schon beim Kochen mit Wasser verwandelt er sich in schwarzes Schwefelblei; es entweicht dabei Cyangas und in dem Wasser findet man nachher sowohl den rothen als den gelben Körper. — Verbindungen mit anderen Metallen sind nicht untersucht.

2) Die gelbe Verbindung. Formel: $C_4N_4H_6S_3 = H_2S + 2C_2N_2H_2S$. Gay-Lussac erhielt sie, indem er 2 Volumina Cyangas und 3 Vol. Schwefelwasserstoffgas über Quecksilber zusammenliefs. Die Gase wirken nur in feuchtem Zustand auf einander; die Verbindung condensirt sich allmählig in feinen hellgelben Krystallnadeln. In Auflösung erhält man sie leicht, wenn man die beiden Gase, das Cyangas im Ueber-

schuss, zusammen in Alkohol leitet. Allein sie ist so unbeständig, dass sie beim Verdunsten des Alkohols fast gänzlich zersetzt und in eine braune schwefelhaltige Substanz verwandelt wird. Zu Kali verhält sie sich ganz wie die rothe Verbindung. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie sogleich Schwefelsilber und Cyangas. Ihre Lösung wird weder von neutralem, noch von basischem essigsäurem Blei gefällt. Mit essigsäurem Kupferoxyd giebt sie einen braungelben Niederschlag, der sich aber rasch zersetzt. Ihre Zusammensetzung ist aus dem von G.-L. angegebenen Volumverhältniss berechnet. Verdoppelt man in ihrer Formel die Atome, so bekommt man die Formel des Allantoins, worin die Sauerstoffatome durch Schwefeläquivalente vertreten sind.

Wr.

Cyanstickstoff, soll entstehen, wenn man Chlorstickstoff mit einer Lösung von Cyankalium übergießt. Das sich hierbei entwickelnde, durch Berührung mit Phosphor explodirende Gas, welches den Cyanstickstoff enthalten soll, war wahrscheinlich nichts Anderes, als Stickgas mit darin abgedunstetem Chlorstickstoff. — Jodstickstoff wird von Cyankalium ohne Farbe und wahrscheinlich unter Bildung von Formyljodid, ameisensäurem Kali und Jodammonium aufgelöst*).

Wr.

Cyansulfid, Cyansulfidwasserstoff etc. s. Schwefelcyanwasserstoff.

Cyanurin, ist von Braconnot ein in krankhaftem Harn zuweilen vorkommender blauer Farbestoff genannt worden. Seine eigentliche Natur ist nicht näher bekannt; man weiß nur, dass es ein organischer Körper ist. Uebrigens scheinen verschiedene blaue Körper im Harn vorkommen zu können, da die Beobachter die Eigenschaften davon verschieden angeben. Der von Braconnot**) beobachtete, war nach dem Abfiltriren und Auswaschen ein sehr feines, dunkelblaues, geschmack- und geruchloses Pulver, in Wasser wenig löslich, etwas mehr, mit grünlicher Farbe in Alkohol, der beim Erkalten ein blaues krystallinisches Pulver absetzte. Beim Erhitzen gab er kohlen-saures Ammoniak und Brandöl. In kohlen-saurem Kali war er unlöslich, in kaustischem wenig löslich, dagegen leicht löslich in Säuren, die ihn roth färbten. Nach dem Neutralisiren und Verdunsten der Säure blieb eine schön carminrothe Masse, aus der Alkalien wieder den blauen Farbestoff abschieden. Der davon abfiltrirte Harn gab beim Erwärmen einen schwarzen Niederschlag, der sich aber zu Reagentien wie der blaue verhielt. Braconnot nannte ihn Melanurin. Vielleicht war diese Substanz nichts Anderes, als ein nach dem Genuss von farbigen Früchten, z. B. schwarzen Kirschen, in den Harn übergegangener Farbestoff. — Nach Spangenberg***) bestand der schön blaue Niederschlag aus einem blauen Harn aus den gewöhnlichen Bestandtheilen des Harnsediments mit 29 Proc. seines Gewichtes an blauem Farbestoff, der sich durch kochenden Alkohol ausziehen liefs. Diese Lösung war blau und hinterliefs beim Abdampfen den Farbestoff ohne Zeichen von Krystallisation. Auch in warmem Aether war er löslich; aus beiden Lösungen wurde er durch Wasser gefällt. Alkalien waren ohne Wirkung darauf. Von Salpetersäure wurde er zerstört, von conc. Schwefelsäure mit blauer Farbe aufgelöst. Salzsäure war ohne Wirkung. Beim

*) Millon in *Annal. de Ch. et de Ph.* 59. p. 75.**) *Annal. de Ch. et de Ph.* 29. p. 252 (*Schweigger's Journ.* 46. p. 340).***) *Schweigger's Jahrb. d. Chem. u. Phys.* 17. p. 487.

Erhitzen schmolz er und nach dem Verbrennen hinterließ er eine kleine Menge Knochenerde. — Nach dem Verschlucken von Dinte und nach dem längern innern Gebrauch von Eisenoxydul will man den Harn blau gefärbt und das darin sich absetzende blaue Sediment als Berlinerblau erkannt haben¹⁾. Wr.

Cyanursäure, *Acidum cyanuricum*. Formel der verwitterten wasserhaltigen Säure: $C_6N_6H_6O_6 = C_6N_6O_3 + H_6O_3$ oder $Cy_6O_3 + 3 H_2O$.

Zusammensetzung derselben (J. L. u. Wr.):

6 Atome Kohlenstoff . . .	455,12	. 28,03
6 » Stickstoff . . .	531,12	. 32,71
6 » Wasserstoff . . .	37,44	. 2,29
6 » Sauerstoff . . .	600,00	. 36,97
<hr/>		
1 At. $Cy_6O_3 + 3 H_2O =$	1623,68	. 100,00

Die wasserhaltige Cyanursäure hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserhaltige Cyansäure.

Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure und ist dem festen Cyanchlorid proportional. Die 3 Wasseratome in der wasserhaltigen Säure können durch andere Basen ganz oder theilweise vertreten werden (J. L.). Die an Metalloxyde gebundene wasserfreie Säure hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie die wasserfreie Cyansäure, aber ein 3mal größeres Aequivalentgewicht = 1286,25.

Die aus Wasser krystallisirte wasserhaltige Säure ist = $Cy_6O_3 \cdot 3 H_2O + 4 aq.$ und enthält 21,69 Proc. Krystallwasser, welches noch unter 100° weggeht.

Die Cyanursäure ist zuerst von Scheele bei der trocknen Destillation der Harnsäure beobachtet und unter dem Namen Brenzharnsäure beschrieben worden²⁾. 1827 wurde sie von Serullas entdeckt bei der Zersetzung des festen Cyanchlorids mit Wasser, und von ihm Cyansäure genannt³⁾. Später entdeckte Wr. ihre Bildung aus Harnstoff⁴⁾ und J. L. ihre Bildung aus Melam, Melamin, Ammelid, Ammelin und aus cyanurem Kali bei dessen Zersetzung mit Essigsäure⁵⁾. Durch eine gemeinschaftliche Untersuchung von J. L. und Wr. wurden ihre Eigenschaften und Zusammensetzung genauer erforscht⁶⁾. Zuletzt ist sie von J. L. als dreibasische Säure erkannt und charakterisirt worden⁷⁾.

Die Bereitung der Cyanursäure geschieht nach einer der folgenden Methoden:

1) Man digerirt das feste Cyanchlorid = Cy_6Cl_6 (Seite 389) bis zu seiner vollständigen Auflösung mit einer größern Menge Wassers, wobei es sich in Cyanursäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt. Die letztere wird größtentheils durch Abdampfen, ihre letzten Antheile durch Abwaschen der herauskrystallisirten Cyanursäure mit kaltem Wasser entfernt.

¹⁾ Journ. de Chim. med. 1. p. 330.

²⁾ Opuscula 2. p. 77.

³⁾ Poggend. Annal. 14. p. 450.

⁴⁾ Poggend. Annal. 15. p. 619.

⁵⁾ Annal. der Pharm. 10. p. 1.

⁶⁾ Poggend. Annal. 20. p. 369.

⁷⁾ Annal. der Pharm. 26. p. 121.

2) Man erhitzt Harnstoff vorsichtig bis über seinen Schmelzpunkt, so lange er Ammoniak entwickelt und bis er in eine weisse oder grauliche trockne Masse verwandelt ist. Diese ist unreine, ammoniakhaltige Cyanursäure. Man löst sie in kochender verdünnter Kalilauge auf, mischt eine kleine Menge unterchlorigsaures Alkali hinzu, versetzt dann die Lösung mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten, worauf die Cyanursäure in farblosen Krystallen anschießt. Oder man löst die unreine Säure in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure hinzu, bis die Lösung entfärbt ist, und hierauf ein gleiches Volumen Wasser. Beim Erkalten scheidet sich die Säure in farblosen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser abgewaschen und aus siedendem umkrystallisirt werden. Bei beiden Verfahrensweisen darf man nicht zu viel Chlor oder Salpetersäure, und überhaupt die starken Säuren nicht zu lange auf die Cyanursäure wirken lassen, weil sonst ein großer Theil derselben zerstört wird. 3 At. Harnstoff = $3 \times C_2N_4H_8O_2$ enthalten die Elemente von 1 Aeq. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, zu welchen beiden Verbindungen sich die Bestandtheile unter dem Einfluss der Wärme umsetzen.

3) Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf, gießt die Auflösung in die 20 — 30 fache Menge Wassers und erhält diese Flüssigkeit so lange (mehrere Tage) in einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe durch Ammoniak keinen weissen Niederschlag mehr giebt. Man dampft alsdann zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle wie oben. Bei der Auflösung des Melams = $C_{12}N_{22}H_{18}$ in Schwefelsäure wird es in Ammoniak und Ammelid = $C_{12}N_{18}H_{18}O_6$ verwandelt, welches beim weiteren Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure übergeht.

Die Cyanursäure krystallisirt aus Wasser in schiefen rhombischen Prismen, sie ist farblos und geruchlos, schmeckt nur schwach und röthet nur schwach Lackmus. In trockner Luft oder in gelinder Wärme, selbst unter Wasser, verwittern die Krystalle und verlieren 21,69 Proc. Wasser. Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; von siedendem braucht sie 24 Thle. Ohne Krystallwasser erhält man sie, in niedrigen Quadratoctaedern krystallisirt, aus ihrer heifs gesättigten Auflösung in Salz- oder Salpetersäure. Durch längeres Kochen mit diesen Säuren wird sie in Ammoniak und Kohlensäure zersetzt. Beim Erhitzen für sich setzt sie sich gerade auf in wasserhaltige Cyansäure um (s. d. Art.). 1 At. Cyanursäure verwandelt sich in 3 At. wasserhaltige Cyansäure. Ein kleiner Theil entgeht dabei der Zersetzung und sublimirt sich. Sie ist nicht giftig.

Cyanursaure Salze, *Cyanurates*. Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in der (verwitterten) wasserhaltigen Säure durch 3 At. Wasser repräsentirt sind. Durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Wassers durch die Oxyde der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser; Salze mit 3 At. eines schwer reducirbaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Eines ihrer Silbersalze dagegen enthält 3 At. Silberoxyd ohne Wasser, es hat also dieselbe procentische Zusammensetzung wie das cyansaure Silberoxyd (J. L.)

Diese Salze scheinen alle krystallisirbar zu seyn, selbst die als Niederschläge gebildeten erscheinen unter dem Mikroskope krystallisirt. Sie werden durch Salzsäure und Salpetersäure, unter Abscheidung der Säure,

vollständig zersetzt. Die Salze mit alkalischer Basis geben beim Erhitzen wasserhaltige Cyansäure, cyansaures Ammoniak, Kohlensäure und Stickgas, und hinterlassen ein cyansaures Salz.

Cyanursäures Aethyloxyd, Cyansäureäther, $C_{24}N_{12}H_{42}O_{15} = 2 C_6O_3, 3 AcO, 6 aq.$ Von J. L. und Wr. entdeckt*). Man leitet den Dampf von Cyansäure in ein Gemisch von gleichen Volumtheilen Alkohol und Aether und lässt es nach der Sättigung 24 Stunden lang stehen, wobei sich der Cyanursäureäther in Krystallen vollkommen absetzt. Er bildet sich ebenso gut bei Anwendung blofs von Alkohol, der sich dabei bis zum Sieden erhitzt und die Verbindung sogleich als ein weifses Krystallpulver absetzt. Von anhängendem Cyamelid und Harnstoff reinigt man sie durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol oder Wasser.

Diese Aetherverbindung bildet farblose, klare, perlmutterglänzende Prismen, geruch- und geschmacklos, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, Aether und Wasser, mit dem sie sich nur schwierig benetzen. In kochendem Wasser ist sie in gröfserer Menge, jedoch nur langsam löslich; beim Erkalten scheidet sich der gröfste Theil in feinen, langen, undurchsichtigen, moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen ab. Die schönsten Krystalle erhält man beim langsamen Erkalten aus der heifß bereiteten Lösung in einem Gemische von Alkohol und Aether. Diese Lösungen sind ohne Reaction auf Lackmus und auf Metallsalze. In der Wärme schmilzt dieser Körper sehr leicht und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. An offener Luft verflüchtigt sich hierbei ein Theil als geruchloser Rauch, der sich in der Luft oder auf der noch übrigen Masse zu sehr voluminösen, leichten Krystallnadeln condensirt. Der Dampf verbrennt mit einer ähnlich gefärbten Flamme wie Cyangas. In einer Retorte erhitzt zerlegt sich diese Verbindung in Alkohol und Wasser, welche überdestilliren und in Cyanursäure, welche zurückbleibt. Durch Erhitzen mit Alkalien wird er in Alkohol und cyan- und cyanursäures Salz zerlegt; von Ammoniak jedoch wird er nicht verändert. Von heifßer Schwefelsäure und Salpetersäure wird er ohne Zersetzung dieser Säuren aufgelöst.

Cyanursäures Methyloxyd, $C_{18}N_{12}H_{30}O_{15} = 2 C_6O_3, 3 MeO, 6 aq.$, von Richardson**) dargestellt durch Einleiten des Dampfes von wasserhaltiger Cyansäure in Holzalkohol (Methyloxydhydrat). Farblose schmale Prismen, löslich in Wasser, Alkohol und Holzgeist, neutral, zersetzt sich beim Erhitzen in Cyanursäure, Kohlenwasserstoff und Ammoniak; nur ein kleiner Theil sublimirt sich unverändert. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Holzalkohol und cyansaures und cyanursäures Kali.

Cyanursäures Ammoniumoxyd, $C_6O_3 \cdot N_2H_8O + 3 H_2O$ (im leeren Raume getrocknet). Weifße glänzende Prismen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren. In Wasser schwer löslich; die Lösung riecht nach Ammoniak.

Cyanursäurer Baryt, $C_6O_3 + (BaO \cdot 2 H_2O) + 2 aq.$, entsteht durch Eintropfen von Barytwasser in eine siedend heifße Lösung der Säure, so dass diese noch im Ueberschuss bleibt. Das Salz, welches fast unlöslich ist, scheidet sich allmählig in kleinen, glänzenden Prismen ab. Bei 250° verliert es 8,7 Proc. oder 2 At. Wasser. Giefst man umge-

*) Poggend. Annal. 20. p. 395.

**) Annal. der Pharm. 23. p. 138.

kehrt die heisse Lösung der Säure in einen Ueberschuss von Barytwasser, so entsteht ein aus mikroskopischen Krystallen bestehender, pulveriger Niederschlag, der $Cy_6O_3 + (2 BaO . H_2O) + 2 aq.$ ist. Dasselbe Salz erhält man durch Vermischen einer siedenden Lösung der Säure mit Chlorbarium und nachherigen Zusatz von Ammoniak. Die freie Säure fällt weder Chlorbarium noch essigsäuren Baryt. Bei 200° fängt es an, das Krystallwasser zu verlieren, welches 6,3 Proc. oder 2 At. beträgt. Beim weiteren Erhitzen giebt das wasserfreie Salz Ammoniak und dann Cyansäure und hinterlässt geschmolzenen cyansauren Baryt.

Cyanursaures Bleioxyd, $Cy_6O_3 + 3 PbO + 2 aq.$ Entsteht, wenn man eine siedend heisse Lösung der Säure mit einer heissen Lösung von neutralem oder von basischem essigsäuren Bleioxyd vermischt, wobei sich das Salz nach wenigen Augenblicken in Gestalt eines pulverigen Niederschlags abscheidet. Am besten ist es, das basische Salz anzuwenden, weil die Essigsäure in dem Masse, als sie frei wird, die vollständige Abscheidung des Salzes verhindert. Man erhält es von derselben Zusammensetzung, wenn man frisch gefälltes kohlen-säures Bleioxyd mit einem grossen Ueberschusse von Cyanursäure kocht. In Masse zeigt es eine blass gelbliche Farbe. Bei starker Vergrößerung betrachtet, besteht es aus klaren Prismen mit sehr schief angesetzter Endfläche, oft zu Zwillingen oder farnkrautartig verwachsen. Erst bei 240° fängt es an, Wasser zu verlieren; die 2 At. Krystallwasser betragen 3,95 Proc. Die letzten Antheile gehen aber erst bei einer Temperatur weg, wobei sich zugleich Ammoniak zu entwickeln anfängt. Beim stärkeren Erhitzen hinterlässt es reines Bleioxyd, beim Erhitzen in Wasserstoffgas reines Blei.

Cyanursaures Kali, $Cy_6O_3 + (KO . 2 H_2O)$, entsteht vorzugsweise, wenn eine siedendheiss gesättigte Lösung der Säure unvollständig mit Kali gesättigt wird, wobei es sich in schwer löslichen, glänzenden Würfeln abscheidet. Es entsteht ferner, wenn man eine gesättigte Lösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure vermischt. $Cy_6O_3 + (2 KO . H_2O)$ erhält man in prismatischen Krystallen, wenn man das vorhergehende in Kalilauge auflöst und die Lösung mit Alkohol vermischt. Beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zerfällt es in freies Kali und das vorhergehende Salz.

Cyanursaures Kupferoxyd. Eine heiss gesättigte Auflösung der Säure fällt nicht das essigsäure Kupferoxyd. Beim Sieden des Gemisches entsteht ein grüner, pulveriger Niederschlag, der aber Essigsäure gebunden enthält. Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat löst sich in der heissen Lösung der Säure anfangs klar auf, bald aber scheidet sich ein schön hellblaues, pulveriges Salz ab, welches bei 250° , unter Verlust von fast 9 Proc. Wasser, schön grün wird, wie Chromoxyd.

Cyanursaures Silberoxyd, $Cy_6O_3 + (2 AgO . H_2O)$, entsteht durch Fällung von salpetersaurem Silber mit einem der beiden Kalisalze. Am besten erhält man es, wenn man eine siedendheiss gesättigte Lösung von Cyanursäure mit dem Silbersalz vermischt und im Sieden eine verdünnte Lösung von essigsäurem Natron zusetzt. Der anfangs flockige, voluminöse weisse Niederschlag wird bald pulverig und schwer. Bei starker Vergrößerung sieht man, dass er aus klaren rhomboëdrischen Krystallen besteht. Am Lichte wird dieses Salz nicht schwarz. Beim Erhitzen entwickelt es viel Cyansäure und wird, ehe es gänzlich zerstört ist, dunkel violett (ein Oxydsalz?).

Der weisse amorphe, durch Kochen mit der Flüssigkeit aber eben-

falls krystallinisch werdende Niederschlag, der durch Fällung von salpetersaurem Silber mit krystallisiertem cyanursäurem Ammoniak entsteht, ist ein Ammoniak-Doppelsalz, welches nur 53 Proc. Silber enthält.

Das dreibasische Silbersalz ohne Wasser, $Cy_6O_3 + 3 AgO$, wird erhalten, wenn man die Silberlösung in eine kochende Lösung von cyanursäurem Ammoniak, die freies Ammoniak enthält, gießt und die Flüssigkeit noch längere Zeit im Kochen erhält. Es ist weiß, schwärzt sich nicht am Licht, ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure und bleibt bei 300° unverändert. Bei Glühhitze entwickelt es Kohlensäure und Stickgas und hinterläßt Silbercyanür (J. L.)^{*)}.

Wr.

Cyanwasserstoffbenzil, s. d. Art. Benzil Bd. I, S. 729.

Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyansäure, Blausäure, *acide prussique*, *Cyanidum hydricum*, *Acidum hydrocyanicum* oder *borussicum*, 1782 von Scheele entdeckt^{**)}, 1809 von v. Ittner zuerst im wasserfreien, jedoch nur gasförmigen Zustande dargestellt^{***)}, 1815 von Gay-Lussac genau erforscht^{†)}.

Äquivalent = $C_2N_2H_2 = 341,23$. Zeichen = H_2Cy_2 .

Zusammensetzung (Gay-Lussac):

1 Aeq. Cyan	328,75	. 96,342	} 2 At. C . 44,459	
1 „ Wasserstoff	12,48	. 3,658		} 2 „ N . 51,883
				} 2 „ H . 3,658
1 Aeq. Cyanwasserst.	= 341,23	100,000	100,000	

Die Cyanwasserstoffsäure entsteht bei der Einwirkung von wasserhaltigen Sauerstoffsäuren oder von Wasserstoffsäuren auf Cyanmetalle. Für die Darstellung der wasserfreien Säure hat man verschiedene Methoden:

1) Gay-Lussac stellte sie auf die Weise dar, dass er in einer tubulirten Retorte auf zerriebenes Quecksilbercyanid concentrirte Chlorwasserstoffsäure goss und den durch gelinde Erwärmung entwickelten Blausäuredampf, zur Befreiung von Wasser und mitfolgenden Spuren von Salzsäure, durch ein angefügtes, mehrere Fufs langes und etwa $\frac{3}{4}$ Zoll weites Rohr streichen liefs, dessen erstes $\frac{1}{3}$ mit Stückchen von weifsem Marmor, die übrigen $\frac{2}{3}$ mit Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt waren. Die Säure condensirte sich zuerst in diesem Rohr und wurde durch gelinde Erwärmung desselben durch die daran gefügte Ableitungsröhre in das zu ihrer Aufnahme bestimmte, wenigstens mit Eis abgekühlte Gefäfs getrieben. Obgleich hierbei, nach der Vorschrift, weniger Salzsäure genommen wurde, als zur gänzlichen Zersetzung des Cyanids erforderlich war, so zersetzte sich doch ein Theil der Blausäure in Ameisensäure und Ammoniak, welches letztere Quecksilberchlorid-Ammonium bildete. Bei dieser Bereitungsweise entsteht aus 1 Aeq. Quecksilbercyanid und 1 Aeq. Chlorwasserstoff 1 Aeq. Quecksilberchlorid und 1 Aeq. Cyanwasserstoff.

*) Annal. der Pharm. 25. p. 121.

**) Opuscula 2. p. 148.

***) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freiburg und Constanz 1809.

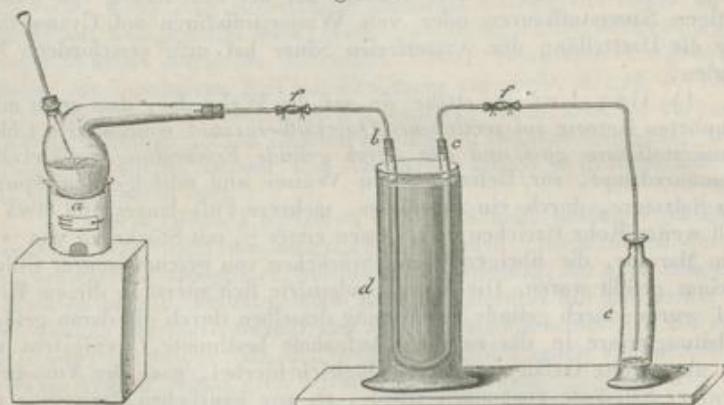
†) Annales de Ch. 77. p. 128 u. 95. p. 136 (Schweigg. 16. p. 1). Berthollet in Annales de Ch. 1. p. 30.

2) Vanquelin*) änderte dieses Verfahren dahin ab, dass er das Quecksilbercyanid, welches sich als Pulver in einem langen Glasrohr befand, durch einen langsamen Strom von getrocknetem Schwefelwasserstoffgase zersetzte, wodurch es, unter Bildung von wasserfreier Blausäure, in Schwefelquecksilber verwandelt wird. In dem untern Ende der Röhre befand sich kohlen-saures Bleioxyd zur Bindung von etwa mitfolgendem Schwefelwasserstoff.

3) Trautwein**) bereitet durch Destillation von 15 Thln. Kaliumeisencyanür mit 9 Thln. Schwefelsäure und 9 Thln. Wasser wässrige Blausäure, kühlt diese in einer verschlossenen Flasche stark ab und schüttet nach und nach, unter Vermeidung von Erhitzung, gröblich gepulvertes Chlorcalcium hinein, welches das Wasser aufnimmt und damit eine concentrirte Lösung bildet, von der die darauf schwimmende Blausäure abgossen werden kann. Durch wiederholtes Zusammenstellen mit frischem Chlorcalcium wird sie ganz entwässert.

4) Das zweckmässigste Verfahren ist folgendes: Man bereitet sich Cyankalium durch Schmelzen von entwässertem Kaliumeisencyanür oder besser durch Zusammenschmelzen von 8 Thln. dieses Salzes mit 3 Thln. reinem kohlehaltigen kohlen-sauren Kali (geglühtem Weinstein) und 1 Thl. feinem Kohlenpulver in einem bedeckten Tiegel, pulvert die Masse noch warm und übergießt sie in einem verschließbaren, ganz anzufüllenden Gefäße mit etwa ihrer 6fachen Gewichtsmenge Wassers***). Nachdem sich das Cyankalium aufgelöst und das metallische Eisen abgesetzt hat, gießt man die Lösung, wenn sie sich geklärt hat, durch die Trichterröhre in die Retorte *a* des hier abgebildeten Apparats (Fig. 19.). Die Retorte ist ver-

Fig. 19.



mittelst einer Röhrenleitung mit dem zweischenkligen Rohr *bc* verbunden. Jeder Schenkel dieses Rohrs ist ungefähr 18 Zoll lang und $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$

*) Annales de Ch. et de Phys. 9. p. 113 und 22. p. 137. (Schweigger's Journ. 25. p. 50. Trommsdorff's Journ. 9. p. 1 und 124.)

**) Buchner's Report. 11. p. 13.

***) Das p. 180 erwähnte rohe Cyankalium ist hierzu weniger gut anwendbar, weil es wegen seines großen Gehaltes an cyansaurem Kali viel Kohlensäuregas entwickelt, welches die Condensation der Blausäure sehr erschwert.

Zoll weit. Es ist mit kleinen Stückchen von geschmolzenem Chlorcalcium gefüllt, mit Ausnahme des ersten $\frac{1}{3}$ von *b*, welches kleine Stückchen von dem obigen schwarzen Cyankalium enthält. Dieses Rohr steht in einem gleich hohen cylindrischen Gefäße *d*. Von dem Schenkel *c* aus geht eine lange und ziemlich enge, rechtwinklig oder sonst beliebig gebogene Gasleitungsröhre in das Gefäß *e*. Durch die Caoutschukgelenke *ff* wird die Röhrenleitung bei weitem weniger zerbrechlich. Wenn der Apparat auf diese Weise zusammengefügt ist und alle Verbindungen und Körke vollkommen dicht schliessen, füllt man den Cylinder *d* mit eiskaltem Wasser und setzt die zur Aufnahme der Blausäure bestimmte schmale und hohe Flasche *e* bis an den Hals in Eis oder Schnee, am besten in ein Gemenge von Schnee und Kochsalz. Alsdann gießt man durch die Trichterröhre zu der Cyankaliumlösung in der Retorte nach und nach in kleinen Antheilen ein wieder erkaltetes Gemische von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser. Auf 2 Thle. geschmolzener Cyankaliummasse nimmt man 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure. Die Masse in der Retorte erhitzt sich dabei so, dass sie von selbst ins Sieden geräth, daher man nur in längeren Zwischenräumen die Säure zugießen darf, und zwar mit der Vorsicht, dass man nicht Luft mit eingießt. Vielleicht ist es zweckmäßiger, statt der Schwefelsäure eine concentrirte Lösung von Weinsäure anzuwenden. Während des Eingießens der Säure entwickelt sich schon eine große Menge von Blausäure, welche von der Luft im Apparat weggeführt werden würde. Um sie zurückzuhalten, steht das Chlorcalciumrohr in kaltem Wasser und das Condensationsgefäß in Eis. Wenn alle Säure eingegossen ist und die Flüssigkeit nicht mehr von selbst siedet, lässt man vermittelst eines Hebers das kalte Wasser aus dem Cylinder *d* auslaufen und füllt ihn statt dessen mit Wasser von 30° bis 35°. Hierdurch wird die in dem Chlorcalcium anfänglich condensirte Blausäure verflüchtigt und geht in das Gefäß *e*. Zugleich bringt man durch untergelegtes Feuer die Masse in der Retorte wieder in gelindes Sieden und unterhält dieses so lange, als noch Blausäure übergeht. Dabei kann man auch das Ableitungsrohr *f*, wenn man es dazu geeignet gebogen hat, seiner Länge nach mit Eis umgeben, wodurch die Blausäure um so sicherer condensirt wird. Ohne Anwendung von Eis darf man es nicht wagen, die wasserfreie Blausäure darzustellen, wie denn überhaupt diese Operation und alle Versuche mit diesem Körper die größte Vorsicht und Umsicht erfordern. Ueber die Bereitung der wässerigen Blausäure siehe den folgenden Artikel.

Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure ist ein farbloses, sehr dünnflüssiges, leicht bewegliches Liquidum von 0,6967 specif. Gew. bei + 18°. Sie hat einen sehr starken, betäubenden, die Geruchsnerve abstumpfenden, ganz eigenthümlichen Geruch; mit Wasser vermischt schmeckt sie stark bitter, nach bitteren Mandeln. Sie siedet schon bei 26°,5; das specifische Gewicht ihres Dampfes ist 0,9476. Sie ist leicht entzündlich und brennt mit weißer, leuchtender Flamme. Bei — 15° erstarrt sie zu einer weißen, faserigen Masse, eine Form, in die sie durch ihre eigene rasche Verdunstung versetzt werden kann; (nach Schulz soll sie im vollkommen wasserfreien Zustande noch nicht bei — 49° erstarren). Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie nach allen Verhältnissen mischbar. Sie ist eines der tödtlichsten und am raschesten wirkenden Gifte, doppelt gefährlich durch ihre große Flüchtigkeit; ihr Dampf eingeathmet tödtet augenblicklich.

Sie ist von sehr geringer Beständigkeit; bei völliger Reinheit zersetzt

sie sich, besonders unter Einwirkung des Lichts, in sehr kurzer Zeit und verwandelt sich in eine feste braunschwarze Masse (vgl. S. 186) und in Ammoniak. Diese freiwillige Zersetzung scheint in einer gewissen Periode von einer plötzlichen Temperaturerhöhung begleitet zu seyn, denn geht sie in gut schließenden Gefäßen vor sich, so werden diese zertrümmert. Spuren von anderen Säuren verhindern diese Zersetzung. Mit concentrirten Mineralsäuren verwandelt sie sich bei Gegenwart einer gewissen Menge von Wasser in Ammoniak und in Ameisensäure. Mit Sauerstoffgas gemengt verbrennt ihr Dampf durch den elektrischen Funken unter heftiger Explosion. Bleisuperoxyd wird bei gewöhnlicher Temperatur in ihrem Dampf glühend. Ueber glühendes Eisen geleitet, zerfällt sie in Kohle und gleiche Volumina Wasserstoffgas und Stickgas; mit glühendem Kupferoxyd bildet sie Wasser, Stickgas und Kohlensäuregas, die letzteren im Volumverhältnisse von 1 : 2; mit kaltem Kupferoxyd Wasser und Cyangas unter Reduction des Kupfers. Durch den galvanischen Strom wird die in Wasser aufgelöste Säure in Wasserstoffgas und Cyangas zerlegt. Mit Chlorgas bildet sie Chlorwasserstoff und Cyanchlorid (s. dies. Art.).

Kalium in ihrem Dampf erhitzt, bildet Cyankalium unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Baryt- oder Kalkerde in ihrem Dampf erhitzt, verwandeln sich in Cyanür und cyansaures Salz, ebenfalls unter Abscheidung von Wasserstoffgas. Mit vielen Metalloxyden bildet sie bei gewöhnlicher Temperatur Cyanmetalle und Wasser, Quecksilberoxyd und Silberoxyd zersetzen sich damit unter heftiger Erhitzung. Mit Kupferoxydhydrat bildet sie Kupfercyanid-Cyanür unter Entwicklung von Cyangas. W.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, officinelle oder medicinische. — Die Anwendung der Blausäure als Arzneimittel ist erst zu Anfang dieses Jahrhunderts versucht worden. Es ist wohl vorzüglich von Ittner*), dem man die ersten sicheren Kenntnisse über ihre Wirkungsweise und ihre medicinische Anwendbarkeit verdankt. Man wurde darauf geleitet durch die bereits im J. 1802 von den Berliner Pharmaceuten Bohm und Schrader**) gemachte Entdeckung, dass das Bittermandel- und Kirschchlorbeerwasser Blausäure enthalten. Die giftigen Wirkungen dieser Wasser und der daraus abgeschiedenen ätherischen Oele waren aber schon längst bekannt, wie namentlich die Beobachtungen der Engländer Madden und Mortimer***), die ältesten, die darüber publicirt sind, ausweisen.

Die Blausäure kann natürlicher Weise nur in sehr verdünntem Zustande als Arzneimittel angewendet werden. Von der Quantität des Verdünnungsmittels, wozu gewöhnlich Wasser oder Weingeist dicat, hängt der Grad ihrer Stärke, ihrer Wirkung ab. In Betracht ihrer außerordentlichen Wirkung, die sie auf den lebenden Organismus ausübt, ist bei keinem Mittel die sichere Bestimmung und Kenntniß ihrer Stärke, d. h. ihres Gehaltes an dem eigentlich wirksamen Bestandtheil, von so großer Wichtigkeit, wie bei der Blausäure; bei keinem Mittel aber ist dieser Gehalt in der That im Allgemeinen weniger sicher und weniger gleich,

*) Beiträge zur Geschichte der Blausäure. Freib. u. Constanz 1809.

**) Scheerer's allgem. Journ. d. Chem. 10. p. 126 u. 132. — Neues allgem. Journ. d. Chem. 1. p. 78. u. 392.

***) Philosoph. Transact. Vol. 37. p. 85 u. 166.

als bei diesem; ein großer Uebelstand, der sogar schon mehr als ein Menschenleben gekostet*), andererseits zum Unglauben an die Wirksamkeit eines so wichtigen Arzneimittels geführt hat. Dieser Uebelstand hat vorzüglich darin seinen Grund, dass die meisten Pharmacopöen in ihren Vorschriften zur Bereitung der medicinischen Blausäure so von einander abweichen, dass darnach Präparate oft von sehr ungleicher Stärke erhalten werden. Zum Theil sind auch die Vorschriften an und für sich mangelhaft oder in ihrer Ausführung zu sehr abhängig von der individuellen Geschicklichkeit und Einsicht des Darstellers, und veranlassen dadurch Unzuverlässigkeit in dem Gehalte des Präparates. Endlich kommt noch die große Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit der Blausäure hinzu, wodurch ein richtig beschaffenes Präparat bei sorgloser Aufbewahrung leicht Veränderungen in seinem Gehalt erleiden kann. Wie ungleich der Gehalt an reiner Blausäure in den nach gesetzlichen Vorschriften bereiteten medicinischen Blausäurearten ist, ersieht man aus folgenden Angaben **).

In 100 Theilen der nach den genannten Pharmacopöen bereiteten Blausäure sind enthalten an wasserfreier Säure: Nach der nordamerikanischen Pharmacopöe $1\frac{9}{10}$, nach der österreichischen, badischen, holländischen und preussischen $2\frac{1}{2}$, nach der baierischen 4, nach der hessischen 18 bis 20, nach der londoner und dubliner 2 bis $2\frac{1}{2}$, nach der hannoverschen und hamburgener 2, nach der sächsischen $1\frac{9}{10}$, nach der schleswig-holsteinschen 3, nach der pariser 12 Theile. Dieselbe Dosis Blausäure, die, nach der einen Pharmacopöe bereitet, kaum eine bemerkliche Wirkung hervorbringen wird, kann, nach einer andern bereitet, den Tod herbeiführen. Auch diese von den Pharmacopöen selbst angegebenen Gehalte sind an und für sich nicht alle sicher, da ihre Bestimmung und Berechnung nicht überall auf richtigen Voraussetzungen und Prüfungsmethoden beruht. — Alle diese Umstände haben bei vielen Aerzten die Anwendung der Blausäure in Misskredit gebracht, und haben Viele zur Anwendung ihrer anderen Formen, nämlich der Aqua amygdalarum amararum und Laurocerasi zurückgeführt. Hiermit ist aber an Sicherheit nichts gewonnen, da auch in diesen Präparaten der Blausäuregehalt sehr ungleich seyn kann, wie bereits Th. I. S. 797 angegeben worden ist.

Aber es ist sehr wohl möglich und ohne besondere Schwierigkeiten ausführbar, die medicinische Blausäure stets von gleicher Stärke und sicherer Wirkung darzustellen. Das einzig richtige Princip dazu ist zuerst von dem Pariser Codex in Anwendung gebracht worden. Es besteht darin, dass man reine wasserfreie Blausäure darstellt und diese dann mit der gesetzlich hestimmten oder von dem Arzte zu bestimmenden Quantität Wassers vermischt. Man verfährt auf folgende Weise:

Man bereitet wasserfreie Blausäure auf die Art, wie bei dem Artikel Cyanwasserstoffsäure S. 406, Nr. 4 angegeben worden ist. Aber statt des Gefäßes *e* wendet man zur Aufsammlung der Säure eine in gleiche Maßtheile getheilte Glasröhre an, von etwa $\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser und 12 bis 18 Zoll Länge. Sie wird mit einem Gemenge von gestofsenem Eis und Kochsalz umgeben. Nachdem sich darin die Blausäure condensirt hat,

*) Vrgl. unter anderen: Journal général de Médecine, Juin 1828, p. 367.

**) DuRoi, pharmacologische Chemie. 1842: p. 53.

nimmt man sie weg, bemerkt genau den Stand, das Mafs, der darin enthaltenen Blausäure, und mischt nun, indem man es aus einer Pipette oder einer Spritzflasche langsam hinzuliefsen lässt, das erforderliche Mafs Wasser hinzu, welches vorher bis zu ungefähr 0° abgekühlt seyn muss. Das specifische Gewicht der Blausäure ist bei 7° = 0,7058. Mit Vernachlässigung der kleinen, hier nicht in Betracht kommenden Bruchtheile, wird also das Gewicht von 5 Mafstheilen Blausäure gleich seyn dem Gewicht von $3\frac{1}{2}$ Mafs Wasser. Um also eine verdünnte Blausäure, z. B. mit einem Gehalt von $3\frac{1}{2}$ Procent wasserfreier Säure zu bekommen, würde man 5 Mafstheile wasserfreie Säure mit $96\frac{1}{2}$ Mafstheil Wasser zu verdünnen haben. Oder $2\frac{1}{2}$ Mafs Blausäure mit $98\frac{1}{4}$ Mafs Wasser verdünnt, würde eine Säure mit $13\frac{1}{4}$ Gewichtsprocent wasserfreier Blausäure geben. Weniger bequem und wegen der Flüchtigkeit der Blausäure gefährlicher wäre es, das zur Aufsammlung derselben bestimmte Gefäß vorher zu tariren und nachher die Säure und das zuzusetzende Wasser abzuwägen. Ohne Anwendung von Eis ist die obige Methode, schon der Gefahr wegen, nicht ausführbar, wie denn überhaupt bei der Anwendung auch jeder andern Methode gute Abkühlung eine nothwendige Bedingung ist.

Das gewöhnliche, von den meisten Pharmacopöen vorgeschriebene Verfahren zur Bereitung der medicinischen Blausäure besteht in der Destillation von Kaliumeisencyanür mit Schwefelsäure. Dieses Verfahren ist unsicher, weil das Doppelcyanür nur schwierig und das darin enthaltene Cyankalium nicht vollständig zersetzt wird, indem ein Theil mit dem Eisencyanür verbunden zurückbleibt, man also nicht die berechnete Blausäuremenge daraus erhalten kann; abgesehen davon, dass es dabei sehr schwer und unsicher ist zu erkennen, wann alle abcheidbare Blausäure übergegangen ist. Dabei kann durch die Einwirkung der Mineralsäure auf die Blausäure ein Theil von dieser in Ameisensäure und Ammoniak verwandelt werden. Indessen liefert dieses Verfahren ein anwendbares Präparat, sobald man jedesmal, was auch die Pharmacopöen vorschreiben, den Blausäuregehalt darin direct bestimmt, und wenn er zu hoch ist, durch Zumischung von Wasser corrigirt, ein Verfahren, was aber an sich schon so umständlich ist, wie die ganze Blausäurebereitung nach der zuerst angegebenen Methode.

Unter den vielen vorgeschlagenen, zum Theil gesetzlich vorgeschriebenen Methoden der Blausäurebereitung, mögen folgende beispielsweise angeführt werden:

1) Nach der Vorschrift der Pharmacopoea borussica wird 1 Unze feingeriebenes Kaliumeisencyanür (Blutlaugensalz) in einem mit Kühlgeräthschaft verbundenen Kolben mit einem Gemische von 2 Unzen reiner Phosphorsäure (nämlich einer wässerigen Phosphorsäurelösung von 1,135 specif. Gewicht) und 3 Unzen Alkohol (von 0,81 specif. Gewicht) übergossen und davon so viel abdestillirt, dass ein noch etwas feuchter, nicht ganz trockener Rückstand bleibe. Das Destillat wird in einer Vorlage aufgefangen, die 1 Unze Alkohol enthält. Nach beendigter Operation wird demselben, unter fortwährender Abkühlung, noch so viel Alkohol zugemischt, dass das Gewicht der ganzen Flüssigkeit 6 Unzen beträgt. Dieses Präparat müsste der Rechnung nach wenigstens 4 Procent wasserfreier Säure enthalten, allein aus den oben angegebenen Gründen enthält es höchstens $2\frac{1}{2}$ Procent, und kann selbst noch weniger enthalten, da der Grad von Trockenheit des Rückstandes sehr von der individuellen Beur-

theilung des Darstellers abhängt und die Menge der Blausäure, die zuletzt dampfförmig im Apparate zurückbleibt, sehr ungleich seyn kann.

2) Nach der *Pharmacopoea hannoverana* wird ebenso verfahren, nur dass statt der Phosphorsäure $\frac{1}{2}$ Unze Schwefelsäure, verdünnt mit einer Unze Wasser, angewendet und in die Vorlage 3 Unzen Spiritus vini rectificatissimus vorgeschlagen werden, worauf man noch so viel von letzterm zumischt, dass das Ganze 6 Unzen wiegt. Es soll dann bei der Prüfung einen Gehalt von 2 Procent Blausäure ausweisen.

3) Nach einer Vorschrift von Geiger soll man in einem Kolben 4 Theile Kaliumeisencyanür in 16 Theilen heissem Wasser auflösen, nach dem Erkalten 2 Theile Schwefelsäure, mit ebenso viel Wasser verdünnt, zumischen, den Kolben mit einem Kühlapparat in Verbindung setzen und die Mischung der Destillation unterwerfen. In das Aufsammlungsgefäß hat man 20 Theile Wasser gegossen. Es ist eine schmale, hohe Flasche, an der Stelle, wo sie 38 Theile Wasser fasst, mit einem Zeichen versehen. Man destillirt so lange, bis der Inhalt der Flasche 38 Theile beträgt. Das Präparat soll $2\frac{1}{2}$ Procent Blausäure enthalten.

4) Nach Clark soll man 36 Gran Weinsäure in einem verschließbaren Gefäße in 1 Unze Wasser auflösen, stark abkühlen und dann 16 Gran reines Cyankalium (s. Kaliumcyanür) hinzugeben. Nachdem man die Flasche sogleich wieder verschlossen hat, wird sie unter öfterm Umschütteln 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf sie abermals stark abgekühlt und die Flüssigkeit von dem gebildeten Weinstein abgegossen wird. Da 16 Gran Cyankalium $6\frac{1}{2}$ Gran Blausäure erzeugen, so enthält das so dargestellte Präparat $1\frac{1}{2}$ Procent Blausäure, außerdem eine kleine Menge Weinstein. Wenn bei diesem Verfahren das angewandte Cyankalium rein und richtig beschaffen ist, so kann es ein recht sicheres Präparat liefern; es scheint jedenfalls vor den gewöhnlichen Destillationsmethoden den Vorzug zu verdienen.

Statt des Cyankaliums hat man auch Cyansilber vorgeschlagen, das durch eine berechnete Menge von Salzsäure zersetzt werden soll, indem man die gebildete Blausäure von dem entstandenen Chlorsilber nur abzugießen hätte. Allein dies ist bei der Schwierigkeit der sichern Bestimmung des Salzsäuregehaltes in der liquiden Säure nicht leicht mit Sicherheit ausführbar.

5) Eine der ältesten und früherhin gebräuchlichsten Verfahrungsweisen war die von *Vauquelin*. Hiernach wurde 1 Theil Quecksilbercyanid in 8 Thln. Wassers aufgelöst und durch diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas in langsam folgenden Blasen hindurchgeleitet, bis alles Quecksilber als Schwefelmetall ausgefällt war und die Flüssigkeit überschüssigen Schwefelwasserstoff enthielt, den man hernach durch etwas kohlen-saures Bleioxyd, welches man in die Flüssigkeit einrührte, wegnahm. Sie wurde hierauf in einem bedeckt gehaltenen Trichter filtrirt. Dieses Präparat sollte $2\frac{1}{2}$ Procent Blausäure enthalten; der Gehalt wurde jedoch durch die Abdunstung während der Operation unsicher; außerdem ist es durch kleine Mengen von Schwefelblausäure und einer aufgelösten Bleiverbindung verunreinigt.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass man statt der freien Blausäure, als eine mehr sichere Form derselben, das Cyankalium als solches anzuwenden vorgeschlagen hat, entweder in Pulverform oder aufgelöst in Wasser. Jedenfalls muss dieses Salz schon insofern als freie Blausäure

wirken, als es durch die Säure des Magensaftes mit Leichtigkeit zersetzt und daraus freie Blausäure gebildet wird.

Die medicinische Blausäure muss in kleinen, etwa $\frac{1}{2}$ Unze fassenden Flaschen mit gut schließendem Stöpsel an einem kühlen Ort aufbewahrt werden. Man nimmt an, dass sie unter dem Einfluss des Lichtes leichter verändert werde, und pflegt daher die Flaschen mit schwarzem Papier zu umgeben. Am wichtigsten aber ist, bei ihrer Flüchtigkeit, ein guter Schluss der Gefäße.

Sie ist ein farbloses Liquidum von ziemlich starkem Blausäuregeruch und Blausäuregeschmack und immer noch von einer solchen Giftigkeit, dass ihre Anwendung in größeren Dosen große Vorsicht erfordert. Bei völliger Reinheit verändert sie sich ebenso leicht, wie die wasserfreie, und wird braun, zuletzt schwarz. Ob das Verdünnungsmittel Wasser oder Alkohol sey, scheint hierauf ohne Einfluss zu seyn. Sie hält sich aber beliebig lange unverändert, sobald sie eine Spur einer andern Säure enthält, die man daher auch, unbeschadet der Wirkung des Präparates, für die Conservation desselben, absichtlich noch zusetzen kann (J. L.). Die ganz reine Blausäure reagirt nicht sauer auf Lackmus. Eine schwach saure Reaction (gewöhnlich wahrscheinlich von Ameisensäure herrührend) ist nicht als fehlerhafte Beschaffenheit zu betrachten. Dagegen darf sie beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und überhaupt nicht solche Verunreinigungen enthalten, wie sie z. B. in Folge des Ueberspritzens bei nachlässiger Bereitung darin enthalten seyn können. Barytsalze würden einen Schwefelsäuregehalt, Eisenchlorid einen Gehalt an Kaliumeisencyanür anzeigen. Die Gegenwart von Salzsäure ist dadurch zu entdecken, dass der darin mit salpetersaurem Silberoxyd bewirkte Niederschlag bei der Auflösung in heißer concentrirter Salpetersäure einen Rückstand von Chlorsilber lassen würde. Die nach Vauquelin's Methode bereitete Säure könnte Quecksilber enthalten, erkennbar durch Schwefelwasserstoff.

Die einzig sichere Prüfungsmethode auf ihre Stärke besteht in der Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägung des gebildeten Cyansilbers. Man wägt in einem kleinen Kolben eine gewisse Menge Blausäure genau ab, mischt so lange Silberlösung hinzu, als noch eine Trübung erfolgt, schüttelt dann, damit sich der Niederschlag ansammle, stark um, filtrirt das Cyansilber auf einem gewogenen, bei 150° getrockneten kleinen Filtrum ab, wäscht es vollständig aus, trocknet es bei 150° und wägt es. Für jeden Gran wasserfreier Säure werden 5 Gran (genauer 4,88) Cyansilber erhalten. 100 Gran einer medicinischen Blausäure, die 2 Procent wasserfreie Säure enthält, wird also 10 Gran (genauer 9,76) Cyansilber geben. Auch kann man die Wägung des Filtrums umgehen, wenn man das Cyansilber nach dem Trocknen mit dem Filtrum in einem kleinen dünnen, vorher gewogenen Porcellantiegel über der großen Spirituslampe unter Luftzutritt verbrennt und das zurückbleibende metallische Silber wägt, indem man dabei das Gewicht der Filtrumasche abzieht. 4 Gewichtstheile (genauer 3,922) Silber entsprechen 1 Theil wasserfreier Blausäure.

Als Gegengift bei Vergiftungen mit Blausäure, die auch bei dem unvorsichtigen Gebrauche derselben als Arzneimittel, besonders bei sehr empfindlichen Subjecten vorkommen können, hat man das liquide Ammoniak, zu 10 bis 20 Tropfen mit etwas Wasser vermischt, wiederholt innerlich genommen, so wie das Riechen an starkem Ammoniak empfohlen.

Auch sollen sich Begießungen des Kopfes und Rückens mit kaltem Wasser wirksam erwiesen haben.

Wr.

Cyanwasserstoffsäure, Blausäure, Entdeckung und quantitative Bestimmung derselben. — Freie Blausäure, wenn sie allein und in nicht allzu geringer Menge in einer Flüssigkeit vorhanden ist, giebt sich schon durch den Geruch zu erkennen. Mit salpetersaurem Silberoxyd giebt sie einen weißen, gerinnenden Niederschlag von Cyansilber, indem zugleich ihr Geruch verschwindet. Dieser Niederschlag ist unlöslich in verdünnter Salpetersäure, aber löslich in concentrirter, so wie leicht löslich in Ammoniak und Cyanalkalien. Abfiltrirt und mit concentrirter Salzsäure benetzt, entwickelt er den Geruch der Blausäure. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt die Blausäure einen grauen Niederschlag von reducirtem Quecksilber, unter gleichzeitiger Bildung von Quecksilbercyanid. Mit essigsaurem Kupferoxyd giebt sie einen grüngelben Niederschlag von Cyanid, der sich unter Cyanentwicklung schnell in grünes Cyanür-Cyanid und durch Salpetersäure in weißes Cyanür verwandelt. Mit einer mit schwefeliger Säure vermischten Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd giebt sie einen weißen geronnenen Niederschlag von Kupfercyanür. Eine blausäurehaltige Flüssigkeit löst Quecksilberoxyd auf und bildet damit Quecksilbercyanid, welches durch Alkalien nicht gefällt wird. Enthält die Flüssigkeit zugleich Salzsäure, so bewirkt dann Ammoniak darin einen Niederschlag von weißem Präcipitat, wodurch man Salzsäure und Blausäure von einander trennen könnte. Auch kann man sich des Quecksilberoxyds bedienen, um eine in einer großen Menge von Flüssigkeit enthaltene kleine Quantität von Blausäure zu concentriren, indem man die Flüssigkeit, nachdem man die Blausäure darin mit Quecksilberoxyd gesättigt hat, abdampfen kann. Die charakteristischste Reaction ist die Bildung von Berlinerblau mit einem Eisenoxydul-Oxydsalz. Freie Blausäure wirkt darauf nicht; vermischt man aber die blausäurehaltige Flüssigkeit mit kaustischem Kali und setzt dann das Eisensalz (am besten eine an der Luft oxydirte Vitriollösung) hinzu, so entsteht ein schmutzig blaugrüner Niederschlag, der rein blau wird, sobald man Salzsäure hinzugießt, welche das mitgefällte überschüssige Eisenoxydul-Oxydhydrat auflöst. Ist die Menge des gebildeten Berlinerblau's nur sehr gering, so bekommt man auf diese Weise eine grüne Flüssigkeit, aus der sich erst später ein geringer blauer Niederschlag absetzt.

Bei gerichtlichen Untersuchungen, wo man z. B. die Contenta des Magens und Darmkanals auf Blausäure zu untersuchen hätte, müsste man die Masse, in der sich übrigens die Gegenwart selbst sehr kleiner Mengen von Blausäure schon durch den Geruch zu erkennen giebt, der Destillation unterwerfen, mit oder ohne Zusatz von Wasser, je nach der Consistenz. Wäre sie nicht sauer, so hätte man etwas Phosphorsäure oder Weinsäure zuzusetzen, nachdem man sich aber in diesem Falle überzeugt hat, dass die Masse oder die von ihr abfiltrirte Flüssigkeit nicht für sich schon mit einem Eisenoxydsalz Berlinerblau giebt, was die Gegenwart von Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanür) anzeigen würde. Nachdem in die Vorlage, in die man etwas Wasser vorgeschlagen hat, unter guter Abkühlung $\frac{1}{4}$ der Flüssigkeit übergegangen ist, prüft man das Destillat auf die oben angegebene Weise, wobei man daran zu denken hat, dass es freie Salzsäure enthalten kann. — Bei der Section von mit Blausäure ge-

tödteten Thieren sollen Gehirn und Rückenmark stärker als andere Theile nach Blausäure riechen.

Die quantitative Bestimmung der Blausäure geschieht am besten durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd, wie beim Cyan S. 382 und S. 196 angegeben ist. Siehe auch den Art. Bittermandelwasser Th. I. S. 797. Die Bestimmung durch Fällung mit Eisensalz oder Berlinerblau ist durchaus unzuverlässig. Wr.

Cyanylsäure, eine von J. L. entdeckte und analysirte, übrigens noch wenig untersuchte Säure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Cyanursäure hat, und die entsteht, wenn Mellon unter anhaltendem Kochen in Salpetersäure aufgelöst wird *). Nach dem Verdampfen und Erkalten schießt die Cyanylsäure wasserfrei in quadratoctädrischen Krystallen an; beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man die Säure mit Krystallwasser verbunden in breiten Blättern von ausgezeichnetem Diamantglanz. In der Wärme verwittern sie und verlieren dieselbe procentische Wassermenge wie die Cyanursäure. Die Cyanylsäure ist im Wasser leichter löslich als die letztgenannte. Beim Erhitzen verwandelt sie sich, wie diese, in wasserhaltige Cyansäure, die sich sogleich in Cyamelid umsetzt. Wird die Cyanylsäure in concentrirter Schwefelsäure aufgelöst, so verwandelt sie sich in Cyanursäure, die durch Wasser abgeschieden und von gewöhnlichem Ansehen krystallisirt erhalten werden kann. Bei der Bereitung erhält man meistens beide Säuren zugleich, sie können aber durch ihre ungleiche Löslichkeit getrennt werden. Die cyanylsauren Salze, mit Ausnahme des Silbersalzes, welches ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver ist, sind nicht untersucht. Wr.

Cyclamin *synon.* mit Arthanitin Thl. I. S. 516.

Cymen. Im Römisch-Kümmelöl (von *Cuminum cyminum*) neben Cuminol vorkommender Kohlenwasserstoff, worin er etwa den dritten Theil ausmacht. Von Gerhardt und Cahours entdeckt.

Formel: $C_{20}H_{28}$. — Specificisches Gewicht des Dampfes = 4,69.

Man unterwirft Römisch-Kümmelöl der Destillation und rectificirt die zuerst übergegangenen Antheile über schmelzendes Kali. Das beigemengte Cuminol wird dadurch als Cuminsäure zurückgehalten, während das Cymen überdestillirt.

Das Cymen ist eine farblose, das Licht stark brechende, sehr angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit. Es siedet bei 165° , destillirt unverändert über, ist unveränderlich an der Luft, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und ätherischen Oelen. Sein specificisches Gewicht ist = 0,860 bei 14° .

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von mittlerer Concentration geht das Cymen, unter Entwicklung von salpetriger Säure, nach und nach in eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche, schwer krystallisirbare Säure über, die theilweise sublimirbar ist. Rauchende Salpetersäure bildet die nämliche Säure neben einem gelben Harze. Von ätzendem Kali wird das Cymen nicht zersetzt; Chlor und Brom zersetzen es unter Entwicklung von Chlor- und Bromwasserstoff, in chlor- und bromhaltige Körper, die nicht destillirbar sind; rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Entwicklung von schwelliger Säure auf, unter Bildung von Cymenschwefelsäure.

*) *Annal. der Pharm.* 10. p. 32.

Das Cymen ist identisch in seiner Zusammensetzung und der Verdichtungsweise seiner Elemente mit dem durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Camphor entstehenden Camphogen (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 38. S. 101 u. 345.*) Wl.

Cymenschwefelsäure. — Cymen bildet mit Schwefelsäure zwei Säuren, wovon die eine noch einmal so viel Cymen enthält, als die andere. Sie sind von Gerhardt und Cahours beschrieben worden.

Formel: I. $C_{20}H_{26}S_2O_5$ } in den Barytsalzen.
 " II. $C_{40}H_{54}S_2O_5$ }

Löst man Cymen in einem nicht zu großen Ueberschusse von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur auf, vermischt die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser und sättigt sie in der Wärme mit kohlensaurem Baryt, so erhält man bei der Concentration perlmutterglänzende Schuppen, die 2 At. Wasser enthalten und bei 100° getrocknet nach der Formel $C_{20}H_{26}S_2O_5 + BaO$ zusammengesetzt sind. Sie sind in Wasser, Weingeist und Aether löslich, schmecken zuerst bitter, hintennach widerlich süßlich; ihre Auflösung kann ohne Zersetzung im Sieden erhalten werden.

Sättigt man die mit Wasser vermischte Auflösung des Cymens in Schwefelsäure in der Kälte mit kohlensaurem Baryt, so erhält man beim Verdunsten der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit, eine in Alkohol und Wasser leichter lösliche, nicht deutlich krystallisirte Masse, worin der Barytgehalt nahe zu mit der Formel $C_{40}H_{54}S_2O_5 + BaO$ stimmt. — Die cymenschwefelsauren Salze sind alle in Wasser leicht löslich (*Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 38. S. 104.*) Wl.

Cymophan syn. mit Chrysoberyll.

Cynapin. — Problematische organische Salzbase; nach Ficinus (*Magaz. für Pharm. Bd. XX. S. 357*) in Aethusa Cynapium enthalten. Krystallisirt in rhombischen Prismen, die sich in Wasser und Weingeist, nicht in Aether lösen, alkalisch reagiren und mit Schwefelsäure ein krystallisirbares Salz bilden. Wl.

Cyprin hat man eine in Norwegen vorkommende blaue Abänderung des Idokrases genannt. R.

Cystin, Cystic oxide, Blasenoxyd, Bestandtheil einer seltenen Art von Blasensteinen; von Wollaston entdeckt*).

Formel: $C_6H_{12}N_2S_2O_4$ (Thaulow).

Zusammensetzung:

		Gefunden	
		v. Thaulow.	v. Prout.
6 At. Kohlenstoff	30,31	30,01	29,875
12 " Wasserstoff	4,94	5,10	5,125
2 " Stickstoff	11,70	11,00	11,850
4 " Sauerstoff	26,47	28,38	53,150
2 " Schwefel	26,58	25,51	
	100,00	100,00	100,000

*) Schweigger's Journ. 4. p. 193. — Lassaigne in Schw. J. 40. p. 280. — Walchuer in Schw. J. 47. p. 106. — Buchner in dess. Repertor. 21. p. 113. — Thaulow in Annal. der Pharm. 27. p. 197. — Taylor in Lond. and Edinb. phil. Mag. 1838. April.

Die Beschreibung der aus Cystin bestehenden Blasensteine siehe bei dem Art. *Concretionen* S. 341. Man erhält es in reinem und krystallisirtem Zustande, wenn man das rohe Cystin, so wie es die Steine bildet, in kaustischem Kali auflöst, filtrirt und die Lösung siedendheiß mit überschüssiger Essigsäure vermischt, worauf es beim langsamen Erkalten in farblosen und durchsichtigen, sechsseitigen Blättern anschießt. In dickeren und regelmässigeren Krystallen erhält man es beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in kaustischem Ammoniak. Beim Erhitzen verbrennt es, ohne zu schmelzen, mit Flamme und unter Verbreitung eines sehr reizenden ganz eigenthümlichen Geruchs. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol ganz unlöslich. Es wird von den meisten starken Säuren aufgelöst und scheint damit bestimmte Verbindungen einzugehen, die indessen von geringer Beständigkeit sind. Mit den Pflanzensäuren verbindet es sich nicht. Es wird andererseits sowohl von kaustischem als von einfach- und zweifach-kohlensaurem Kali und Natron aufgelöst. Aus seinen Lösungen in Säuren fällt man es am besten durch kohlensaures Ammoniak, und aus denen in Alkalien durch Essigsäure. Löst man Cystin in starker Kalilauge auf, setzt einige Tropfen essigsäures Bleioxyd hinzu, so dass das Bleioxyd aufgelöst bleibt, und erhitzt zum Kochen, so färbt sich die Flüssigkeit durch die Bildung von Schwefelblei schwarz, indem sich zugleich Ammoniak und Oxalsäure bilden, — eine Reaction, die man zur Entdeckung des Cystins in Blasensteinen und Harnsedimenten anwenden kann (J. L.).

Ueber die Bedingungen, unter denen sich dieser, durch seinen Schwefelgehalt so merkwürdige Körper bildet, weiß man nichts. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sein Schwefelgehalt aus den Protein-Körpern herkommt. J. L. hat gezeigt, dass 4 At. Cystin die Bestandtheile von 1 At. Harnsäure, 1 At. Benzoësäure, 8 At. Schwefelwasserstoff und 7 At. Wasser enthalten. — Die Versuche, ihn künstlich hervorzubringen, z. B. durch Behandeln von Eiweiß mit Schwefelkalium, haben kein Resultat gegeben.

Das Cystin ist bis jetzt nur bei Menschen gefunden worden; sein angebliches Vorkommen in Hunde-Blasensteinen ist zweifelhaft. Es soll auch, wiewohl nur sehr selten, im Harnsediment vorkommen, und sich dann unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln zeigen, die bei Zusatz von Essigsäure ungelöst bleiben. Im normalen Harn ist es nicht enthalten.

Der Schwefelgehalt im Cystin ist zuerst von Baudrimont nachgewiesen worden; Prout hatte ihn bei seiner frühern Analyse übersehen, wiewohl dieselbe im Uebrigen mit der berechneten Zusammensetzung sehr gut stimmt.

Wr.

Cytisin. — Von Chevallier und Lassaigne 1818 in den Früchten des Bohnenbaums (*Cytisus Laburnum*) entdeckter Bitterstoff (*Journ. de Pharm. T. IV. p. 340*). Durch Behandeln des alkoholischen Extracts der Samen mit Wasser, Fällen der Auflösung mit Bleizucker, Entfernen des überschüssigen Bleisalzes aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff, Filtriren und Verdampfen erhielten sie eine gelblich grüne, widerlich schmeckende, Schwindel, Krämpfe und Erbrechen verursachende, extractähnliche Masse, die sich leicht in Wasser und Weingeist löste und durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. Dieser noch unzureichend untersuchte Pflanzenstoff soll nach P eschier mit dem in den Sennesblättern enthaltenen Cathartin (s. Thl. II. S. 105) identisch seyn.

Wl.