

sehr giftige Flüssigkeiten, die nicht selbstentzündlich, aber brennbar sind. Mit Salzsäure entsteht aus Quecksilbermethyl Methan und *Methylquecksilberchlorid*, $\text{CH}_3\text{.Hg.Cl}$, aus dem durch feuchtes Silberoxyd das basische *Methylquecksilberhydroxyd*, $\text{CH}_3\text{.Hg.OH}$, entsteht.

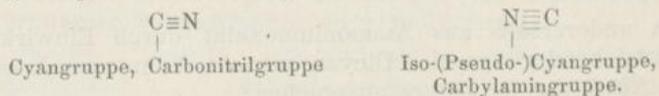
Auch vom Cadmium, Aluminium und Blei sind Alkylderivate bekannt.

R. Cyanverbindungen.

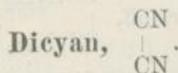
Die Cyanverbindungen enthalten das einwertige Radikal Cyan, $\overset{\text{I}}{\text{CN}}$. Als Radikal vermag dasselbe nicht frei zu existieren, wohl aber sein Polymeres, das Dicyan $\begin{array}{c} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$. Das Cyan verhält

sich chemisch fast wie ein Halogen. Mit Wasserstoff vermag es zu Cyanwasserstoff, Blausäure, zusammenzutreten, mit Metallen bildet es Metalcyanide, die Salze der Blausäure. Ausser durch Metalle kann der Wasserstoff der Blausäure durch Halogene, durch Hydroxyl, Hydrosulfyl, die Amidogruppe u. s. w. ersetzt werden. In den Wasserstoff enthaltenden Cyanverbindungen kann dieser ferner durch Alkoholradikale ersetzt werden. Diese Alkylderivate kommen stets in zwei isomeren Modifikationen vor. Viele Cyanverbindungen bilden auch Polymere.

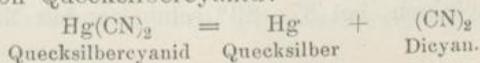
Das Auftreten und das chemische Verhalten der isomeren Alkylcyanide zwingt dazu, für die Cyangruppe zwei Strukturformeln anzunehmen, bei denen der Stickstoff mit drei oder mit vier (bezüglich zwei) Wertigkeiten des Kohlenstoffs gebunden ist:



Bei der eigentlichen Cyangruppe wird demnach dreiwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff, bei der Isocyangruppe fünfwertiger Stickstoff und vierwertiger Kohlenstoff angenommen. Dieser Isocyangruppe erteilen jedoch manche Chemiker auch die Konstitution $-\text{N}=\text{C}$ mit dreiwertigem Stickstoff und zweiwertigem Kohlenstoff.



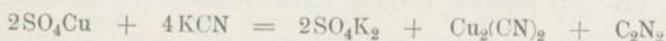
Dicyan findet sich in den Hochofengasen. Es entsteht durch Erhitzen von Quecksilbercyanid:



Dabei bleibt ein schwarzer Körper, Paracyan, $(C_2N_2)_n$, zurück, der sich bei Glühhitze in Dicyan umwandelt. Leichter erfolgt die Bildung des Dicyans, wenn man ein Gemisch aus Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid anwendet:



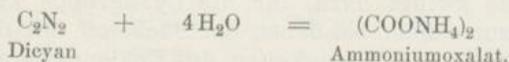
Zur Darstellung des Dicyans erhitzt man eine Lösung von 20 gr Kupfersulfat in 40 gr Wasser auf dem Wasserbade und lässt allmählich eine konzentrierte Lösung von 10 gr Cyankalium eintropfen.



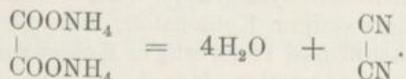
Dabei fällt zunächst Cupriccyanid, das aber sogleich in Cuprocyanid und Dicyan zerfällt.

Dicyan ist ein farbloses, eigentümlich riechendes, giftiges Gas, das angezündet mit pfirsichblutroter Flamme verbrennt. Durch Druck oder starke Abkühlung lässt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten, die bei -34° krystallinisch erstarrt und bei -21° siedet. Wasser löst 4 Volumina, Alkohol 23 Vol. des Gases.

Lösungen des Dicyans setzen bei der Aufbewahrung einen braunen Stoff, *Azulmsäure*, ab und bilden neben anderen Stoffen Ammoniumoxalat:



Da andererseits aus Ammoniumoxalat durch Einwirkung wasserentziehender Agentien Dicyan entsteht, kann man dasselbe als das *Nitril der Oxalsäure* ansprechen:



Mit Schwefelwasserstoff addiert das Dicyan zu den beiden Thioamiden **Rubeanwasserstoff**, $\begin{array}{c} CS.NH_2 \\ | \\ CS.NH_2 \end{array}$, der gelbrote Krystalle bildet, und **Flaveanwasserstoff**, $\begin{array}{c} CN \\ | \\ CS.NH_2 \end{array}$, der aus Chloroform in gelben, durchsichtigen, bei $87-89^\circ$ schmelzenden Nadeln krystallisiert.

Cyanwasserstoff, Blausäure, Formonitril, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$.

Molekulargewicht = 27,05.

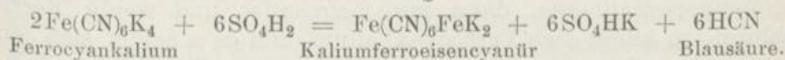
Geschichtliches. Cyanwasserstoff wurde 1782 von *Scheele* entdeckt und wegen der Fähigkeit die Berlinerblaureaktion zu liefern, mit dem Namen *Acidum berolinense* belegt. Im wasserfreien Zustande wurde er 1811 von *Gay-Lussac* gewonnen.

Freie Blausäure findet sich in manchen javanischen Pflanzen, z. B. in den Fruchtkolben von *Lasia zollingeri* und *Cystosperma Merkurii*, bei dieser auch in den Blättern, bei *Pangium edule* in der ganzen Pflanze. Auch *Hydnocarpus imbricus* und *alpinus* enthalten freie Blausäure. Der Tausendfüßler *Fontaria gracilis* soll, wenn er gereizt wird, Blausäure aus seinen Hautdrüsen ausscheiden. Blausäure ist ein Spaltungsprodukt des in vielen Pflanzen (bittere Mandeln, Kirschlorbeerblätter) vorkommenden Glykosids *Amygdalin*.

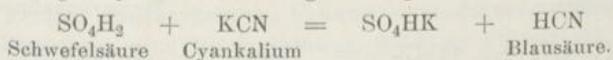
Blausäure entsteht beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff oder beim Erhitzen des Gemisches im elektrischen Ofen, sowie aus Cyan und Wasserstoff unter dem Einfluss der dunklen elektrischen Entladung. Seine Bildung aus Chloroform und Ammoniak beim Erhitzen unter Druck ist beweisend für die Konstitution der Blausäure:



Blausäure kann durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt werden:



Da aber das bei der Reaktion als schweres weisses Pulver ausscheidende Kaliumferroeisencyanür leicht Stossen veranlasst, so verfährt man bequemer so, dass man in einem Fraktionskolben 50%ige Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt und wässrige Cyankaliumlösung eintropfen lässt:

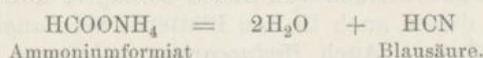


Die übergende Blausäure wird in vorgelegtem Wasser aufgefangen. Aus wasserhaltiger Blausäure kann die wasserfreie durch Destillation über Chlorcalcium oder Phosphorpentoxyd gewonnen werden. *Wegen der grossen Giftigkeit der Blausäure sind diese Operationen in gut ventilierten Räumen und mit grösster Vorsicht vorzunehmen.*

Der wasserfreie Cyanwasserstoff ist eine farblose, ausserordentlich giftige, bittermandelartig riechende Flüssigkeit, welche bei 18° das spez. Gewicht 0,697 besitzt, bei -15° krystallinisch erstarrt und bei +26,5° siedet.

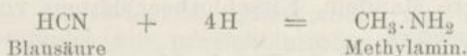
Beim Aufbewahren von Blausäurelösungen entsteht Ammoniumformiat, eine Reaktion, deren Eintritt durch die Gegenwart von Spuren Mineralsäure verzögert wird.

Umgekehrt bilden wasserentziehende Agentien, wie Phosphor-pentoxyd, aus Ammoniumformiat Blausäure:



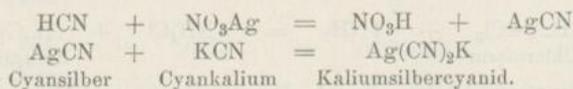
Die Blausäure ist demnach das Nitril der Ameisensäure.

Durch naszierenden Wasserstoff wird die Blausäure zu Methylamin reduziert:

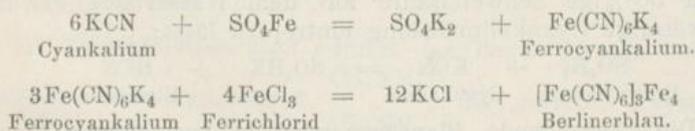


Ueber das Verhalten der Blausäure zu Aldehyden und Ketonen s. S. 99 und 116.

Blausäure und ihre löslichen Salze erzeugen in Silbernitratlösung einen weissen, käsigen Niederschlag von Cyansilber, AgCN, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat und *überschüssigem Cyankalium*:



Versetzt man eine blausäurehaltige Flüssigkeit mit überschüssiger Kalilauge, dann mit Ferrosulfat und wenig Ferrichlorid, so bildet sich Ferrocyanium, und es scheidet sich ein schmutzig grünes oder braunes Gemenge von Ferro- und Ferrihydroxyd aus. Uebersättigt man nun mit Salzsäure, so gehen die Eisenhydroxyde in Lösung und das Ferrichlorid erzeugt mit dem Ferrocyanium Berlinerblau:



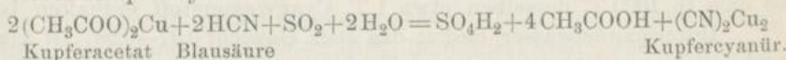
Neutralisiert man die blausäurehaltige Flüssigkeit mit Natronlauge und dampft sie mit einigen Tropfen gelbem Schwefelammonium auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne, so enthält dieselbe Rhodannatrium, färbt sich also mit Salzsäure und Ferrichlorid blutrot:



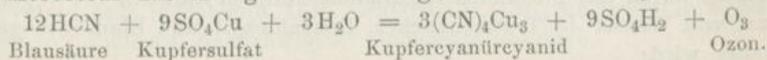
Erwärmt man die mit Kalilauge schwach alkalisch gemachte Blausäurelösung mit einigen Tropfen wässriger Pikrinsäurelösung auf 50–60°, so tritt eine intensive Rotfärbung durch Bildung von *isopurpursäurem Kalium* auf:



Aus einer mit Kupferacetat (1 : 10) versetzten Blausäure enthaltenden Lösung fällt auf Zusatz des gleichen Volums schwefeliger Säure, sobald mit Ammoniak annähernd neutralisiert wird, weisses Kupfercyanür:



Versetzt man die blausäurehaltige Lösung mit etwas frisch bereiteter alkoholischer Guajacharzlösung, einer Spur Kupfersulfat und wenig Chloroform, so nimmt beim Schütteln das Chloroform das infolge Ozonbildung entstehende Guajacblau auf:



Versetzt man die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung, 2–4 Tropfen Eisenchloridlösung und so viel verdünnter Schwefelsäure, dass die gelbbraune Farbe des zuerst gebildeten basischen Eisenchloridsalzes eben in eine hellgelbe übergegangen ist, erhitzt dann bis zum beginnenden Kochen und fällt nun das überschüssige Eisen aus der abgekühlten Mischung mit einigen Tropfen Ammoniak, so enthält das Filtrat bei Gegenwart von Blausäure alsdann Nitroprussidkalium. Fügt man daher zu dem Filtrat 1–2 Tropfen verdünnten, farblosen Schwefelammoniums, so tritt eine schön violette Färbung ein.

Acidum hydrocyanicum, Cyanwasserstoffsäure, Hydrocyani acidum, Blausäure, eine klare, farblose, flüchtige Flüssigkeit von bittermandelartigem Geruche und schwach saurer Reaktion, besitzt das spez. Gewicht 0,997 und enthält 2% Cyanwasserstoff. Sie liefert die Berlinerblaureaktion.

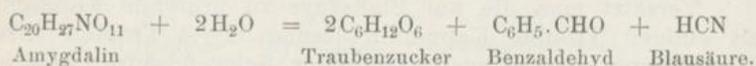
5 cc Blausäure, mit 90 cc Wasser verdünnt und mit 2 cc Kalilauge versetzt, müssen 18,5 cc $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung bis zur bleibenden weisslichen Trübung erfordern. Nach dem unter Bittermandelwasser ausgeführten, entspricht dies 2,0% Blausäure.

Der durch Silbernitratlösung erzeugte Niederschlag muss sich nach dem vollkommenen Abgiessen der Flüssigkeit beim Kochen in einem Gemische gleicher Raumteile Schwefelsäure und Wasser vollständig lösen.

Aqua Amygdalarum amararum, Bittermandelwasser. Zwölf Teile grob gepulverte bittere Mandeln werden mittels der Presse ohne Erwärmen so weit als möglich von dem fetten Oele befreit und dann in ein mittelfeines Pulver verwandelt. Dieses mischt man mit 20 Teilen Wasser, bringt den Brei in eine geräumige Destillierblase, lässt über Nacht einwirken und destilliert dann mittels eines Wasserdampfstromes unter sorgfältiger Kühlung 9 T. in eine Vorlage ab, welche 3 T. Weingeist enthält. Das Destillat wird auf seinen Gehalt an Cyanwasserstoff geprüft und nötigenfalls mit einer Mischung aus einem Teil Weingeist und 3 T. des bei der Destillation erhaltenen Nachlaufes verdünnt, so dass in 1000 T. desselben etwa 1 T. Cyanwasserstoff enthalten ist.

Bittermandelwasser besitzt das spez. Gewicht 0,97—0,98, ist klar und soll blaues Lakmuspapier nicht röten. Sein eigenartiger, starker Geruch soll auch nach der Bindung der Blausäure mit Silbernitratlösung verbleiben.

Die entölten bitteren Mandeln enthalten das Glykosid *Amygdalin*, welches durch das gleichfalls vorhandene Ferment *Emulsin* bei Gegenwart von Wasser in Traubenzucker, Benzaldehyd und Blausäure gespalten wird:



Benzaldehyd und Blausäure gehen in das Destillat über und verbinden sich grösstenteils zu Benzaldehydcyanhydrin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH} \\ \text{CN} \end{array}$. Die als Benzaldehydcyanhydrin vorhandene Blausäure wird durch Silbernitrat nicht direkt gefällt.

Werden 10 cc Bittermandelwasser mit 0,8 cc $\frac{1}{10}$ N. Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure vermischt, so soll das Filtrat vom Cyansilberniederschlage durch weiteren Zusatz von Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden. Es sollen also von dem insgesamt vorhandenen 1 pro mille Cyanwasserstoff höchstens 0,22 pro mille als freier Cyanwasserstoff, das übrige als Benzaldehydcyanhydrin vorhanden sein.

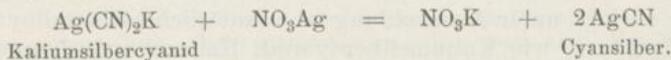
Zur Bestimmung des Blausäuregehaltes verdünnt man 25 cc Bittermandelwasser mit 100 cc Wasser, versetzt sie mit 1 cc Kalilauge und titriert dann unter fortwährendem Umrühren so lange mit $\frac{1}{10}$ N. Silbernitratlösung, bis eine bleibende weissliche Trübung eingetreten

ist. Hierzu sollen mindestens 4,5 und höchstens 4,8 cc $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung erforderlich sein.

Durch den Zusatz der Kalilauge wird das Benzaldehydcyanhydrin in Benzaldehyd und Cyankalium gespalten. Das Cyankalium liefert bei der Titration mit Silbernitrat zunächst Kaliumsilbercyanid:



Ist aller Cyanwasserstoff in Kaliumsilbercyanid übergeführt, so ruft der nächste Tropfen $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung eine bleibende Trübung von Cyansilber hervor:



Ein Molekül Silbernitrat zeigt also 2 Moleküle Blausäure an und folglich entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ N. Silberlösung = 0,00541 gr HCN. Die für 25 cc Bittermandelwasser vorgeschriebenen 4,5—4,8 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung entsprechen demnach 0,996—1,05 $\frac{0}{100}$ Blausäuregehalt, wenn man das spez. Gewicht zu 0,975 annimmt.

5 cc Bittermandelwasser sollen nach dem Abdampfen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlassen. Bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers wird der Benzaldehyd teils zu Benzoesäure, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COOH}$, oxydiert, teils in Benzoin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, übergeführt, welche sich eventuell als gelblichweisser Bodensatz absetzen.

Aqua Amygdalarum amararum diluta, verdünntes Bittermandelwasser, ist eine Mischung aus 1 T. Bittermandelwasser und 19 T. Wasser.

Aqua Laurocerasi, Kirschlorbeerwasser, wird aus 15 T. grob zerschnittener frischer Kirschlorbeerblätter und 45 T. Wasser genau wie das Bittermandelwasser destilliert, d. h. zu 3 T. Weingeist werden 9 T. Destillat übergetrieben und das Produkt ebenfalls auf 1 $\frac{0}{100}$ Blausäuregehalt gestellt. Das spez. Gewicht des Kirschlorbeerwassers soll 0,965—0,969 betragen, es soll klar oder fast klar sein.

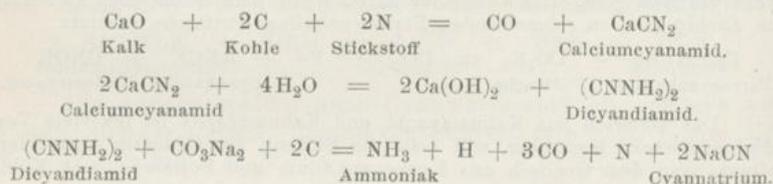
Salze des Cyanwasserstoffs, Cyanide.

Die Blausäure ist in vieler Beziehung den Halogenwasserstoffsäuren ähnlich; die Salze derselben werden gebildet durch Sättigen der Oxyde oder Hydroxyde oder durch Wechselzersetzung.

Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle und das Quecksilbercyanid sind in Wasser löslich. Die Lösungen reagieren alkalisch, weil sie stark hydrolytisch gespalten sind, da die

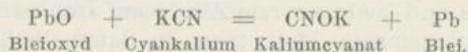
erfolgt. Nach erfolgter Kühlung werden die Gase zunächst von dem Ammoniakgehalt befreit, sodann wird der Cyanwasserstoff von Aetznatron- oder Aetzkalilauge zur Absorption gebracht. Die gewonnenen 40—50% Cyankalium enthaltenden Laugen werden durch Eindampfen zur Krystallisation gebracht.

Endlich bietet der *Kalkstickstoff* das als Düngemittel durch Erhitzen eines Kalk-Kohlegemisches in einer Stickstoffatmosphäre im elektrischen Widerstandsofen in grossem Massstabe hergestellte *Calciumcyanamid* die Möglichkeit, technisches Cyankalium oder Cyannatrium daraus zu gewinnen. Beim Auslaugen mit Wasser liefert das Calciumcyanamid Dicyanamid, welches beim Schmelzen mit Natriumcarbonat und Kohle Cyannatrium gibt:

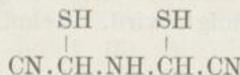


Der Weltbedarf an Cyankalium beträgt über 6000 Tonnellen. Es wird in der Photographie, Galvanoplastik, vor allem aber bei der Goldlaugerei benutzt.

Das *sehr giftige* Cyankalium krystallisiert in regulären Oktaëdern, es schmilzt bei dunkler Rotglut und ist ein energisches Reduktionsmittel:



Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in konzentrierte Cyankaliumlösung entstehen gelbe Krystalle von *Chrysean*,



Kalium cyanatum, Kaliumcyanid, bildet eine weisse, grobkörnige Salzmasse oder weisse Stäbchen. Es riecht nach Blausäure, zerfliesst an der Luft, besitzt alkalische Reaktion und löst sich leicht in Wasser, auch in heissem, verdünntem Weingeist. Aus dieser Lösung krystallisiert es beim Erkalten grösstenteils wieder aus. In starkem Weingeist ist es sehr wenig löslich. Es wird durch die Weinstein- und Berlinerblau-Reaktion identifiziert.

Die wässrige Lösung 1=20 ist mit Salzsäure auf Carbonat zu prüfen und die hierbei erhaltene salzsaure Lösung mit Bleiacetat, Eisenchlorid und Baryumnitrat auf lösliche Sulfide, Rhodanide und Sulfate.

Behufs Bestimmung des Gehaltes titriert man 10 cc einer Lösung von 1 gr zu 100 cc nach dem Verdünnen mit 90 cc Wasser mit $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung. Es sollen mindestens 7,5 cc derselben bis zur bleibenden weisslichen Trübung erforderlich sein (vergl. S. 301), was einem Gehalt von mindestens 97,8% entspricht.

Kali hydrocyanicum der Homöopathen ist das reine, aus Alkohol gefällte Cyankalium.

Cyanzink, Zn(CN)₂, Zincum cyanatum, Zincum hydrocyanicum, ist ein weisses, amorphes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Weingeist unlöslich ist. Es löst sich in Aetzammoniakflüssigkeit, sowie unter Entwicklung von Blausäure in Salzsäure auf (Unterschied von Ferrocyanzink). Zur Darstellung des Cyanzinks giesst man in eine Lösung von 5 T. Cyankalium in 50 T. Wasser eine Lösung von 10 T. Zinksulfat in 100 T. Wasser unter Umrühren, säuert, um etwa entstandenes basisches Zinkcarbonat zu lösen, mit Essigsäure an, wäscht den nach dem Absetzen gesammelten Niederschlag, bis das Waschwasser sulfatfrei ist, und trocknet ihn bei mässiger Wärme.

Quecksilbercyanid, Hg(CN)₂.

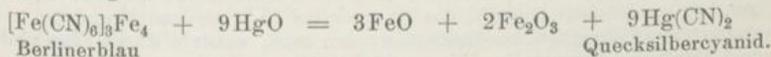
Molekulargewicht = 252,38.

Quecksilbercyanid kann man erhalten, indem man wässrige Blausäurelösung mit etwa 80% der nach der Gleichung



berechneten Menge gelben Quecksilberoxyds versetzt und die erhaltene Lösung zur Krystallisation bringt. Um das Salz umzukrystallisieren, löst man es in der vierfachen Menge heissen Wassers, versetzt mit etwas Blausäure und lässt erkalten.

Man kann Quecksilbercyanid auch aus Berlinerblau erhalten, indem man 4 T. desselben mit 3 T. gelbem Quecksilberoxyd innig verreibt und mit 20 T. Wasser bis zum Verschwinden der Blaufärbung kocht.



Hydrargyrum cyanatum, Mercurius cyanatus, bildet farblose, durchscheinende quadratische Säulen, die sich in 12,8 T. kaltem, in 3 T. siedendem Wasser und in 12 T. Weingeist, in Aether aber schwer lösen. Beim schwachen Erhitzen von 1 T. Quecksilbercyanid mit 1 T. Jod im Probierrohre entsteht zuerst ein gelbes, später rot werdendes Sublimat von Quecksilberjodid und darüber ein weisses, aus nadel förmigen Krystallen bestehendes Sublimat von Jodcyan:

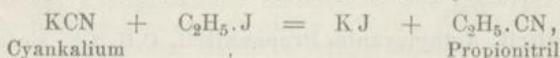
Bromcyan, NCBr , bildet durchsichtige, bei 52° schmelzende, bei 61° siedende Prismen, und entsteht beim Eintropfen von konzentrierter Cyankaliumlösung in gekühltes Brom.

Jodcyan, NCJ , aus Quecksilbercyanid und Jod entstehend, bildet weisse, bei 45° ohne zu schmelzen sublimierende Prismen. Durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf ätherische Ammoniaklösung entsteht *Cyanamid*, CN.NH_2 , das farblose, bei 40° schmelzende Krystalle bildet und leicht in Dicyandiamid, Param , $(\text{CN})_2(\text{NH}_2)_2$, polymerisiert. Dieses bildet farblose, bei 205° schmelzende Blättchen und entsteht auch durch Einwirkung von Wasser auf Calciumcyanamid (S. 304).

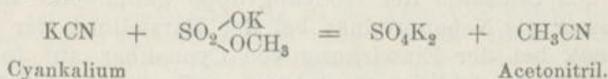
Nitrile und Isonitrile.

Von der Blausäure leiten sich durch Ersatz ihres Wasserstoffatoms durch Alkyl zwei Reihen isomerer Stoffe ab, die Nitrile, in denen man die eigentliche Cyangruppe, $\text{-C}\equiv\text{N}$, und die Isonitrile, in denen man die Isocyangruppe, $\text{-N}\equiv\text{C}$, annimmt. Beide Stoffe entstehen nebeneinander, wenn man Cyankalium mit Jodalkyl erwärmt oder mit alkylschwefelsaurem Salz destilliert, das entstehende Gemisch kann durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Hauptsächlich entstehen bei dieser Reaktion Nitrile. Die Nitrile und Isonitrile unterscheiden sich von den Estern insofern, als bei ihrer Verseifung nicht Blausäure und der zugehörige Alkohol zurückgebildet werden.

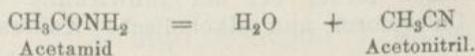
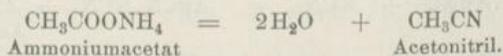
Die Nitrile, Säurenitrile oder Alkylcyanide entstehen neben wenig Isonitril beim Erwärmen von Jodalkyl mit Cyankalium:



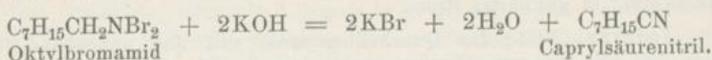
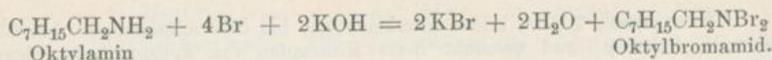
sowie bei der Destillation von Cyankalium mit alkylschwefelsaurem Salz:



Sie entstehen ferner aus den Ammoniumsalzen der einbasischen Säuren oder aus den Säureamiden durch Destillation mit Phosphorpentoxyd oder anderen wasserentziehenden Mitteln:

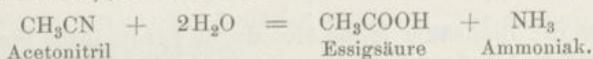


Die primären Amine mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen liefern bei der Einwirkung von Brom und Alkalilauge Nitrile:

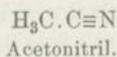


Die Nitrile sind farblose, unzersetzt flüchtige Stoffe von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem Geruche. Sie sind leichter als Wasser, die niederen Glieder sind damit mischbar, die höheren in Wasser unlöslich.

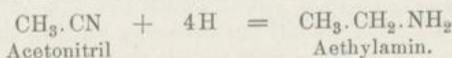
Durch Kochen mit Säuren, mit Alkalien, oder durch Ueberhitzen mit Wasser liefern sie Säuren mit der gleichen Anzahl Kohlenstoffatome, der Stickstoff wird als Ammoniak abgespalten:



Als Zwischenprodukte können bei dieser Reaktion die Säureamide auftreten. Die Reaktion beweist, dass in den Nitrilen der Stickstoff mittels des Kohlenstoffs der Cyangruppe an das Alkyl gebunden ist:



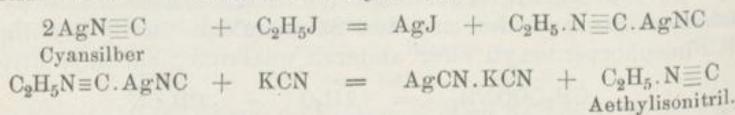
Dieser Auffassung entsprechend werden die Nitrile durch naszierenden Wasserstoff in primäre Amine übergeführt:



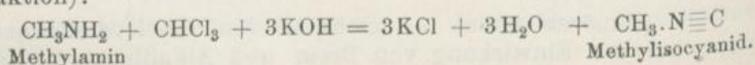
Acetonitril, Methylecyanid, Aethannitril, $\text{CH}_3\text{.CN}$, siedet bei $81,6^\circ$ und wird bei -41° fest.

Propionitril, Aethylcyanid, Propannitril, $\text{C}_2\text{H}_5\text{.CN}$, siedet bei 98° .

Die **Isonitrile, Isocyanide** oder **Carbylamine** enthalten das Alkyl an den Stickstoff der Isocyangruppe gebunden. Sie entstehen, ausser als Nebenprodukt bei der Darstellung der Nitrile (vergl. oben), bei der Einwirkung von Cyansilber auf Jodalkyl und Zersetzung des Additionsproduktes von Cyansilber und Aethylisonitril durch Destillation mit Cyankalium:



Sie entstehen ferner bei der Einwirkung von primären Aminen auf Chloroform und alkoholische Kalilauge (Isonitrilreaktion):

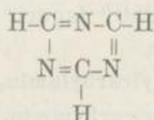


Knallsilber, CNOAg , **Silberfulminat**, ist noch explosiver, als das Quecksilbersalz.

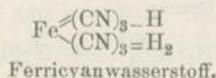
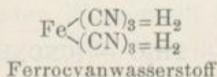
Fulminursäure, **Nitrocyanacetamid**, $\text{CN} \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$, ein Polymeres der Knallsäure, entsteht in Form ihres Kaliumsalzes beim Kochen von wässriger Chlorkaliumlösung mit Knallquecksilber.

Ferro- und Ferri-Cyanverbindungen.

Die Ferro- und Ferri-Cyanverbindungen kann man ableiten von der hypothetischen Tricyanwasserstoffsäure:



Ersetzt man in zwei Molekülen Tricyanwasserstoffsäure zwei Wasserstoffatome durch ein Ferroatom, so entsteht der vierwertige Ferrocyanwasserstoff, substituiert man aber für drei Wasserstoffatome ein Ferriatom, so erhält man den dreiwertigen Ferricyanwasserstoff:

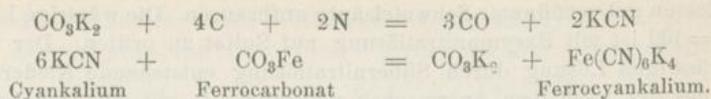


Die Ferro- und Ferricyanide sind komplexe Salze (I. Anorg. T., S. 394). Sie sind nicht giftig. Die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle sind löslich, die übrigen sind unlöslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie unter Entwicklung von Kohlenoxyd völlig zersetzt. Die Ferroverbindungen werden durch Oxydationsmittel in Ferriverbindungen übergeführt. Salpetersäure und salpetrige Säure erzeugen aus Ferro- und Ferriverbindungen zunächst Nitroprussidverbindungen, bei längerer Einwirkung tritt Zersetzung ein.

Ferrocyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz, dessen Bildung *Dippel* (1710) zuerst beobachtete, wurde früher ausschliesslich durch Schmelzen von stickstoffhaltigen tierischen Abfällen, wie Horn, Hufen, Klauen, Haaren, Wollabfällen mit Pottasche und Eisen oder Spateisenstein gewonnen. Dabei muss der Zutritt sauerstoffhaltiger Flammengase zur Schmelze vermieden werden.

Es entsteht zuerst Cyankalium, das sich mit der Eisenverbindung zu Ferrocyankalium verbindet:



Aus der Schmelze laugt man das gelbe Blutlaugensalz mit heissem Wasser aus und reinigt es durch Umkrystallisieren. Der unlösliche kohlehaltige Rückstand dient ähnlich der Knochenkohle unter dem Namen *Schwärze* oder *Satzpulver* als Entfärbungsmittel. Eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Ferrocyankalium bildet das rohe Leuchtgas und die Koksofengase der Kokereien. Behufs Entschwefelung wird das Leuchtgas mit der *Lamingschen* Masse in Berührung gebracht, als welche jetzt meist einfach Eisenhydroxyd dient (S. 385). Die abgebrauchte Gasreinigungsmasse enthält neben Schwefel Rhodanammonium, Ferrocyanammonium und Berlinerblau. Beim Auslaugen der Masse mit warmem Wasser erhält man eine Lösung, aus der Rhodanammonium gewonnen wird. Den unlöslichen Rückstand kocht man mit Kalkmilch, welche das Berlinerblau unter Bildung von wasserlöslichem Ferrocyancalcium zersetzt. Die Lösung dieses Salzes wird mit Chlorkaliumlösung erhitzt, wobei das unlösliche Kaliumcalciumferrocyanid, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CaK}_2$, ausfällt. Dieses Doppelsalz liefert beim Digerieren mit Pottasche einen Niederschlag von Calciumcarbonat und eine Lösung von Ferrocyankalium, welche zur Krystallisation gebracht wird. Der Schwefel der von Cyanverbindungen befreiten Reinigungsmasse wird entweder mit Schwefelkohlenstoff extrahiert oder auf Schwefelsäure verarbeitet.

Besser wird das Steinkohlengas nach dem Verfahren von Bueb vor der Entschwefelung dadurch von Cyanverbindungen befreit, dass man es mit einer Eisensalzlösung wäscht. Man erhält so einen Schlamm unlöslicher Eisencyanverbindungen, der in Filterpressen gesammelt und auf Ferrocyankalium verarbeitet wird, während die Gasreinigungsmasse frei von Cyanverbindungen bleibt und daher einen höheren Schwefelgehalt erreicht.

1 cbm Leuchtgas aus englischen Kohlen liefert so 7,4 gr, aus oberschlesischen Steinkohlen 4 gr Ferrocyankalium.

Kleine Mengen von Ferrocyankalium werden bei der Pottaschedarstellung nach dem Leblancschen Verfahren infolge des Stickstoffgehaltes der Steinkohle als Nebenprodukt gewonnen.

Kalium ferrocyanatum, Kaliumferrocyanid, bildet wohlausgebildete gelbe oder orangegelbe quadratische Oktaëder, welche sich in 4 T. kaltem, in 2 T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist lösen. Die

Ferricyankalium, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$.

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, Kaliumferricyanid, wird durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyanalium dargestellt:



Ferricyankalium, Kalium ferricyanatum, bildet wohlausgebildete, rubinrote, rhombische Prismen, die in $2\frac{1}{2}$ T. kaltem, in $1\frac{1}{2}$ T. siedendem Wasser, nicht in Weingeist löslich sind. Die wässrige Lösung liefert die Weinsteinreaktion und gibt mit Ferrosalzlösung einen dem Berlinerblau sehr ähnlichen Niederschlag von *Turnbulls Blau*, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Fe}_3 = \text{Fe}_5(\text{CN})_{12}$. Die wässrige Lösung (1=100) der zuvor mit Wasser abgewaschenen Krystalle darf sich mit Eisenchlorid nicht blau färben (Ferrocyanid). Silbernitrat erzeugt einen braunroten Niederschlag von *Ferricyansilber*, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3$, der unlöslich ist in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, Cyankaliumlösung und in siedender 50%iger Schwefelsäure (Halogensilber löst sich in dieser nicht).

Kaliumferricyanidlösung ist bei Bedarf durch Lösen der zuvor mit Wasser abgespülten Krystalle des roten Blutlaugensalzes in 19 T. Wasser zu bereiten.

Nitroprussidnatrium, $\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

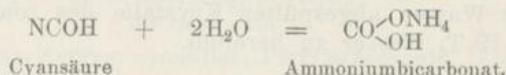
Das Nitroprussidnatrium ist das Natriumsalz der *Nitroprussidwasserstoffsäure*, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist. Man erhält das Nitroprussidnatrium, indem man 1 T. gelbes Blutlaugensalz mit einer Mischung aus 2 T. roher Salpetersäure und 2 T. Wasser bei gelinder Wärme digeriert, bis eine Probe der Lösung, nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ferrosalz nicht mehr blau, sondern nur schieferfarben gefällt wird. Nach dem Erkalten giesst man die Flüssigkeit von dem auskrystallisierten Salpeter ab, verdünnt sie mit Wasser, neutralisiert mit Natriumkarbonat und dampft zur Krystallisation ein. Die Krystalle des Nitroprussidnatriums müssen durch Auslesen von den Salpeterkrystallen getrennt werden, oder man führt durch Zusatz von Kupfersulfatlösung in unlösliches Nitroprussidkupfer über, welches nach dem Auswaschen durch Kochen mit einer zur Umsetzung nicht ganz ausreichenden Menge Natriumkarbonatlösung in Nitroprussidnatrium zurückverwandelt wird.

Nitroprussidnatrium bildet dunkelrote, durchsichtige, rhombische Krystalle, die in $2\frac{1}{2}$ T. Wasser löslich sind. Die frisch bereitete Lösung liefert mit löslichen Sulfiden, mit Schwefel-

wasserstoff selbst erst nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, eine intensive Violettfärbung. Ueber den Nachweis von Aceton mittels Nitroprussidnatrium vergl. S. 118.

Cyansäure.

Cyansäure, NCOH, ein Isomeres der Knallsäure, erhält man durch Destillation der polymeren Cyanursäure, $C_3N_3O_3H_3$, wenn man die übergelenden Dämpfe in einer stark gekühlten Vorlage kondensiert, als farblose, bewegliche, sehr flüchtige, stechend sauer riechende Flüssigkeit. Cyansäure ist nur unterhalb 0° beständig. Bei 0° wandelt sich die Cyansäure in *Cyamelid*, $(NCOH)_x$, um, eine weisse, porzellanartige Masse, die in Wasser unlöslich ist und beim Destillieren wieder Cyansäure liefert. Ueber 0° erfolgt die Polymerisation der Cyansäure zu Cyamelid unter explosionsartigem Aufkochen und unter gleichzeitiger Bildung von Cyanursäure. In wässriger Lösung verwandelt sie sich über 0° rasch in Ammoniumbicarbonat:



Ob in der Cyansäure die eigentliche Cyansäure, $N \equiv C.OH$, oder die Iso- oder Pseudocyansäure, $O=C=NH$, das Carbimid, vorliegt, ist noch unentschieden. Dasselbe gilt für die Salze der Cyansäure. Die Ester sind nur von der Pseudoforn bekannt.

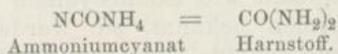
Kaliumcyanat, NCOK, entsteht beim Erhitzen von Cyankalium an der Luft oder bei der Oxydation von Cyankaliumlösung mit Kaliumpermanganat. Zur Darstellung trägt man Bleioxyd oder Mennige in geschmolzenes Cyankalium ein:



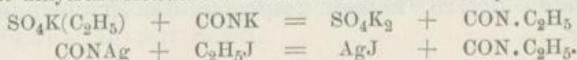
Bequemer verfährt man so, dass man ein inniges Gemisch von 200 gr *vollständig* wasserfreiem Ferrocyankalium und 150 gr getrocknetem Kaliumdichromat in Portionen von 3—5 gr in eine geräumige eiserne Schale einträgt, die auf der Gasflamme so weit erhitzt ist, dass jede Portion des unter Umrühren eintragenen Gemisches zu einer schwarzen Masse verglimmt. Die Temperatur darf nicht bis zum Schmelzen der Masse steigen. Die poröse Masse ist schliesslich mit einem Gemisch aus 900 cc Alkohol von 80% und 200 cc Methylalkohol auszukochen. Kaliumcyanat bildet farblose, durchsichtige, leicht in Wasser, schwer

in starkem Alkohol lösliche Blättchen. Mit Wasser gekocht, geht es in Ammonium- und Kaliumcarbonat über.

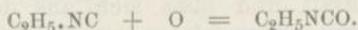
Ammoniumcyanat, NCONH_4 , aus Cyansäuredampf und trockenem Ammoniak oder aus ätherischen Lösungen beider Stoffe entstehend, ist bemerkenswert, weil es sich beim Erwärmen auf 60° oder beim Eindampfen seiner wässrigen Lösung in Harnstoff umlagert:



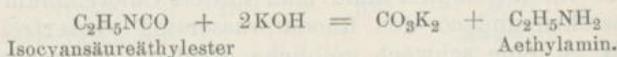
Die Ester der Cyansäure leiten sich von der Pseudoform ab, sie sind als Alkylcarbinide aufzufassen. Sie entstehen beim Erhitzen von Kaliumcyanat mit alkylschwefelsaurem Kalium oder von Silbercyanat mit Jodalkyl:



Sie entstehen ferner durch Oxydation der Carbylamine mit Quecksilberoxyd:

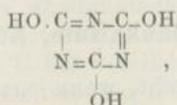


Durch Erhitzen mit Kalilauge oder mit wässrigen Säuren werden sie in Kohlensäure und primäre Amine gespalten:

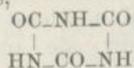


Cyanursäure, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht neben Cyamelid durch Polymerisation der Cyansäure. Sie entsteht ferner neben Biuret durch Erhitzen von Harnstoff, bis die anfangs geschmolzene Masse wieder fest geworden ist. Man extrahiert dann das gebildete Biuret mit Wasser, löst den Rückstand in Kalilauge und scheidet aus der Lösung die Cyanursäure mittels Salzsäure ab.

Cyanursäure krystallisiert in rhombischen Prismen. Sie löst sich in 400 T. kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren wird sie in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Phosphor-pentachlorid führt sie in *Cyanchlorid*, *Tricyanchlorid*, $(\text{CNCl})_3$, über. Die Cyanursäure bildet zwei Reihen von Estern, welche sich von der normalen Cyanursäure,



bezüglich von der Isocyanursäure,

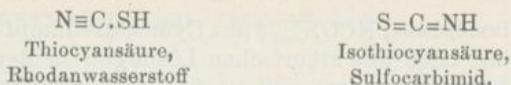


ableiten.

Schwefelecyanverbindungen.

Durch Ersatz des Sauerstoffs der Cyansäure bezüglich Pseudocyansäure durch Schwefel entstehen der Rhodanwasser-

stoff oder die Thiocyanssäure und das Sulfocarbimid oder die Isothiocyanssäure:



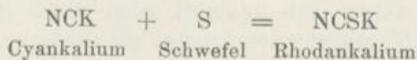
Wir kennen nur *einen* Rhodanwasserstoff, dessen Salze aber bald wie Thiocyanate, bald wie Isothiocyanate reagieren. Ester sind von beiden Formen bekannt, sie werden als Thiocyan säureester oder Alkyrhodanide sowie als Isothiocyan säureester oder Senföle bezeichnet. Stoffe, welche, wie der Rhodanwasserstoff nur in einer Form existieren, aber zwei isomere Reihen von Derivaten liefern, heissen *tautomer*, die Erscheinung selbst *Tautomerie*.

Thiocyanssäure, Sulfocyanssäure, Rhodanwasserstoff, $\text{N}\equiv\text{C}\cdot\text{SH}$, findet sich im Magensaft und lässt sich aus dem Blei- oder Quecksilberrhodanid mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure in Freiheit setzen. Die so erhaltenen Lösungen sind im Vacuum destillierbar. Ihren Dämpfen kann man mittels Chlorcalcium das Wasser entziehen und so den Rhodanwasserstoff wasserfrei gewinnen. Es ist eine schwach gelbliche, stechend riechende, in Wasser und Alkohol lösliche Flüssigkeit, welche, sobald sie aus der Kältemischung herausgenommen wird, ähnlich der Cyan säure zu einem gelben, amorphen Stoff polymerisiert. Bei Gegenwart starker Mineralsäuren zersetzt sich die Rhodanwasserstoff säure in Blausäure und *Persulfocyanssäure*, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$.

Rhodanwasserstoff und lösliche Rhodanide geben mit Ferrisalzen eine blutrote Färbung, herrührend von *Kaliumferrisulfocyanat*, $[2(\text{CNS})_3\text{Fe} + 9\text{NCSK} + 4\text{H}_2\text{O}]$.

Rhodankalium, NCSK.

Rhodankalium entsteht, wenn man ein Gemisch aus 2 T. Cyankalium und 1 T. Schwefel im bedeckten Tiegel erhitzt, bis die Masse ruhig fließt. Man giesst sie dann auf eine Steinplatte aus und krystallisiert sie nach dem Zerkleinern aus Alkohol um:



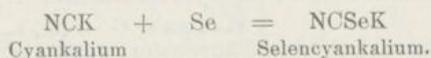
In ähnlicher Weise kann man es durch Schmelzen von 46 T. wasserfreiem gelbem Blutlaugensalz, 17 T. Kaliumcarbonat und 32 T. Schwefel erhalten.

Kaliumsulfocyanid, Rhodankalium, Kalium sulfocyanatum, bildet farblose, lange, gestreifte, nadel- oder säulenförmige Krystalle, welche an der Luft feucht werden, beim Erhitzen schmelzen und sich leicht in Wasser und Weingeist lösen. Es wird durch die Ferrirhodanid- und die Weinsteinreaktion identifiziert.

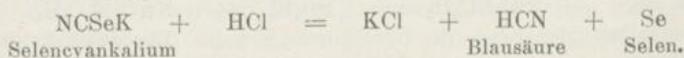
Das Salz ist mit Baryumnitrat und mit Schwefelammonium auf Sulfate und Metalle zu prüfen.

Die Ferrirhodanidreaktion dient zum Nachweis von Schwefel, Sulfiden, Cyanwasserstoff und (mit Hilfe von Ferriacetatlösung) von freien Mineralsäuren.

Selencyankalium, $N\equiv C.SeK$, entsteht durch Zusammenschmelzen von Cyankalium mit Selen, sowie durch Kochen einer Cyankaliumlösung mit Selen:



Durch Salzsäure wird das Selencyankalium in seine Komponenten zerlegt:

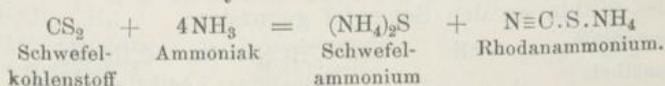


Rhodanammonium, $N\equiv C.S.NH_4$.

Molekulargewicht = 76,18.

Ammoniumrhodanid findet sich im Waschwasser der Leuchtgasfabriken (S. 385); es entsteht beim Erwärmen von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium und beim Kochen von Cyanammoniumlösung mit Schwefel.

Zur Darstellung des Rhodanammoniums lässt man ein Gemisch von 4 T. konzentriertester Ammoniakflüssigkeit mit 4 T. Alkohol von 96% und 1 T. Schwefelkohlenstoff 24 Stunden lang stehen, destilliert zwei Drittel der Flüssigkeit ab und dampft den Rückstand zur Krystallisation ein:



Rhodanammonium bildet wasserhelle, farblose Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen und die sich bei 170 bis 180° in Sulfoharnstoff umlagern.

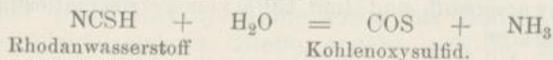
$\frac{1}{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung, **Liquor Ammonii rhodanati volumetricus**, enthält 7,618 gr Rhodanammonium im Liter und ist

gegen $\frac{1}{10}$ Normal-Silberlösung unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator in stark salpetersaurer Lösung einzustellen.

Mercurirhodanat, $(\text{NCS})_2\text{Hg}$, vergrößert beim Verbrennen sein Volumen stark und dient daher zu den sog. Pharaoschlangen.

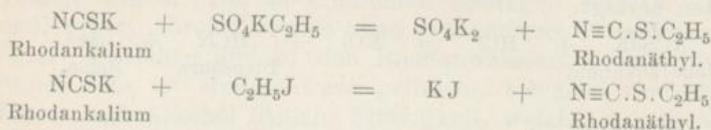
Silberrhodanat, NCSAg , ist ein weisser, in verdünnter Salpetersäure unlöslicher Niederschlag.

Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt die Sulfoeyanate in Kohlenoxysulfid und Ammoniak:

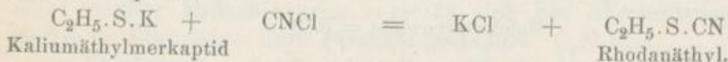


Thiocyansäureester, Alkyrhodanide, $\text{N}\equiv\text{C.S.R.}$

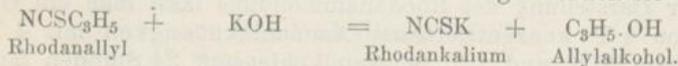
Die normalen Sulfoeyansäureester entstehen durch Destillation von Rhodankalium mit alkylschwefelsaurem Salz oder Halogenalkyl:



Sie entstehen ferner durch Einwirken von Chloreyan auf die Merkaptide:



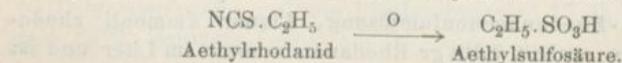
Die Thiocyansäureester sind farblose, in Wasser nicht lösliche, lauchartig riechende, destillierbare Flüssigkeiten, welche indessen beim Erhitzen sich oft in die isomeren Senföle umlagern (S. 319). Durch alkoholische Kalilauge werden sie verseift.



Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Schwefelsäure) werden sie in Merkaptane und Cyanwasserstoff gespalten, das Alkyl ist mithin an den Schwefel gebunden:



Dieser Schluss wird auch dadurch bestätigt, dass die Rhodanester durch kochende Salpetersäure unter Abspaltung der Cyangruppe zu Alkylsulfosäuren oxydiert werden:

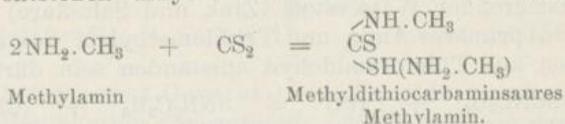


Thiocyansäuremethylester, Rhodanmethyl, NCSCH_3 , siedet bei 133° .
Thiocyansäureäthylester, Rhodanäthyl, NCSC_2H_5 , siedet bei 142° .
Thiocyansäureallylester, Rhodanallyl, NCSC_3H_5 , siedet bei 161°
 und lagert sich dabei in das isomere Allylsenföle um.

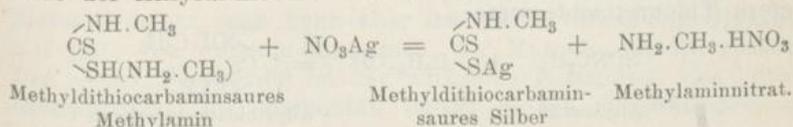
Isothiocyansäureester, Senföle, $\text{S}=\text{C}=\text{N}.\text{R}$.

Die Isothiocyansäureester oder Senföle sind Derivate des Sulfo-carbimids, SCNH ; sie entstehen durch Umlagerung aus den isomeren Rhodanestern.

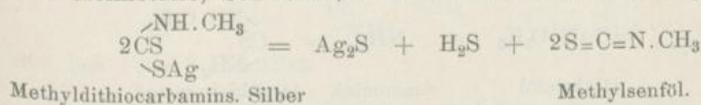
Senföle entstehen ferner aus primären Aminen. Wenn man diese in ätherischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff zusammenbringt, so entstehen alkyldithiocarbaminsaure Ammoniumsalsze:



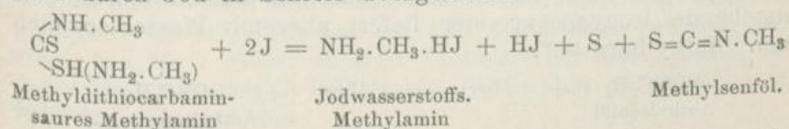
Aus der wässrigen Lösung dieser Salze fallen Silbernitrat, Quecksilberchlorid oder Eisenchlorid die schwerlöslichen Metallsalze der Alkyldithiocarbaminsäuren:



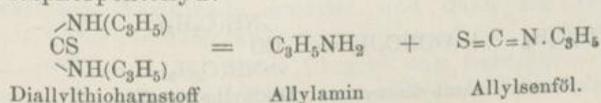
Diese Metallsalze werden durch Kochen mit Wasser in Schwefelmetalle, Schwefelwasserstoff und Senföle zerlegt:



Die Ammoniumsalsze der Alkyldithiocarbaminsäuren werden auch durch Jod in Senföle übergeführt:

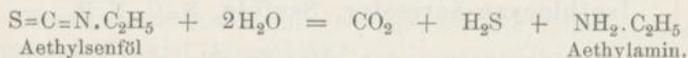


Endlich entstehen Senföle aus den Dialkylthioharnstoffen und Phosphorpentoxyd:

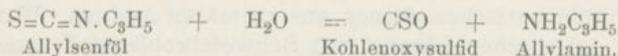


Die Senföle sind farblose, in Wasser nahezu unlösliche, destillierbare Flüssigkeiten, welche stechend riechen, zu Tränen reizen und auf der Hand Blasen ziehen.

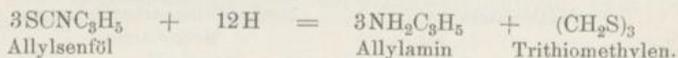
Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 100° oder mit Wasser auf 200° zerfallen sie in Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und ein primäres Amin:



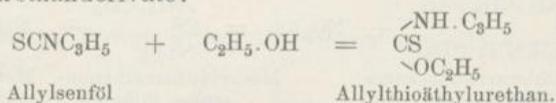
Beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure liefern sie Kohlenoxysulfid und ein Amin:



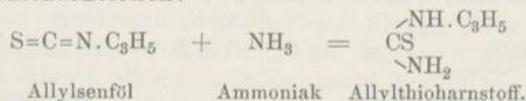
Naszierender Wasserstoff (Zink und Salzsäure) spaltet die Senföle in primäres Amin und Trithiomethylen, das durch Polymerisation aus Thioformaldehyd entstanden sein dürfte:



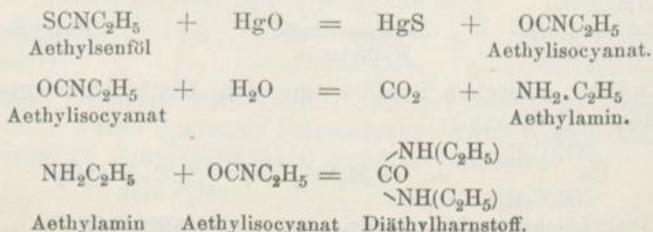
Erhitzt man die Senföle mit absolutem Alkohol oder mit alkoholischer Kalilauge, so werden sie nicht verseift, sondern liefern Thiourethanderivate:



Mit Ammoniak und mit Aminen vereinigen sie sich zu alkylirten Thioharnstoffen:



Kocht man die alkoholische Lösung der Senföle mit Quecksilberoxyd, so wird der Schwefel durch Sauerstoff ersetzt, der entstehende Isocyan säureester liefert aber mit Wasser sogleich einen Dialkylharnstoff:



Methylsenföl, Methylsulcarbimid, Isothiocyansäuremethylester,
 $\text{SCN}\cdot\text{CH}_3$, siedet bei 119° .

Aethylsenföl, $\text{SCN}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, siedet bei 133° .

Propylsenföl, $\text{SCN}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, siedet bei 153° .

Isopropylsenföl, $\text{SCN}\cdot\text{C}_3\text{H}_7$, siedet bei 137° .

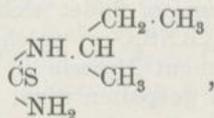
Normalbutylsenföl, $\text{SCN}\cdot(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$, siedet bei 167° .

Isobutylsenföl, künstliches Löffelkrautöl des Handels,
 $\text{SCN}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, siedet bei 162° und liefert mit Ammoniak Isobutyl-

thioharnstoff, $\text{CS}\begin{matrix} \text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, das bei $96-98^\circ$ schmilzt.

Sek. Butylsenföl, $\text{S}=\text{C}=\text{N}\cdot\text{CH}\begin{matrix} \text{CH}_2\cdot\text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, siedet bei $159,5^\circ$ und

besitzt bei 12° das spez. Gewicht 0,944. Es bildet in seiner rechtsdrehenden Modifikation das *naturelle Löffelkrautöl*. In dem Löffelkraut ist ein dem Myrosin ähnliches Glykosid enthalten, welches bei der Spaltung durch ein im frischen Kraut enthaltenes Ferment das Löffelkrautöl liefert. In dem getrockneten Löffelkraut fehlt dieses Ferment, man kann aber das darin vorhandene Glykosid mit Hilfe von weissem Senfsamen, der Myrosin enthält, spalten. Das + sek. Butylsenföl ist der wirksame Bestandteil des Löffelkrautspiritus. Mit Ammoniak liefert es *sek. Butylthioharnstoff*,



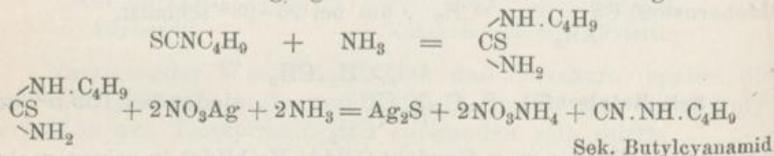
der bei $136,5^\circ$ schmilzt.

Spiritus Cochleariae, Löffelkrautspiritus, ist eine klare, farblose, eigentümlich riechende und scharf schmeckende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,908–0,918. Man erhält den Löffelkrautspiritus, wenn man 4 T. getrocknetes Löffelkraut mit 1 T. gestossenem weissem Senfsamen und 40 T. Wasser in einer Destillierblase drei Stunden lang stehen lässt, dann mit 15 T. Weingeist durchmischt und destilliert, bis 20 T. übergegangen sind.

Zur Identifizierung werden 50 cc Löffelkrautspiritus mit 10 cc Ammoniakflüssigkeit in einem Kolben mit Steigrohr einige Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und dann zur Trockne eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und auf einem Uhrglas dem freiwilligen Verdunsten überlassen. Der Schmelzpunkt der reinsten ausgeschiedenen Krystalle

liegt zwischen 125 und 135°, wenn ein aus Kraut destillierter Löffelkrautspiritus vorliegt, ein aus künstlichem Löffelkrautöl gemischter Spiritus liefert bereits unter 96° schmelzenden Isobutylthioharnstoff.

Behufs Bestimmung des Gehaltes an sek. Butylsenfö. l. bringt man 50 cc Löffelkrautspiritus nebst 10 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit in einen 100 cc Kolben, lässt gut verschlossen 24 Stunden lang unter häufigem Umschütteln stehen und füllt dann zur Marke auf. 50 cc des klaren Filtrates sollen nach Zusatz von 3 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung 2,2–2,5 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern. Ueber die Theorie dieser Bestimmung vgl. S. 324. Nach den Gleichungen:

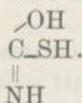


verlangt das D. A. B. einen Gehalt von 0,063–0,07% Löffelkrautöl im Löffelkrautspiritus.

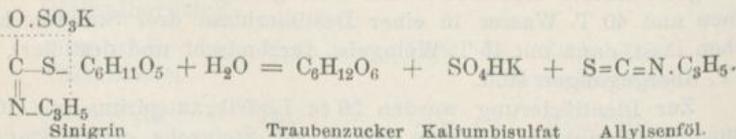
Allylsenfö. l, S=C=N.CH₂.CH=CH₂.

Molekulargewicht = 99,15.

In den Samen des schwarzen Senfs, *Sinapis nigra* und des Sareptasens, *Sinapis juncea*, findet sich das Glykosid *Sinigrin*, Kaliummyronat, C₁₀H₁₆KNS₂O₉, welches bei Gegenwart von Wasser durch das Ferment *Myrosin* in Traubenzucker, Kaliumbisulfat und Allylsenfö. l. gespalten wird. Das myronsaure Kalium oder Sinigrin ist ein Derivat der Iminoxythiokohlensäure,



Die Senfö. l. gäh. r. verläuft nach der Gleichung:



Lässt man den Vorgang bei 0° von statten gehen, so wird dabei auch eine sehr kleine Menge Rhodanallyl gebildet.

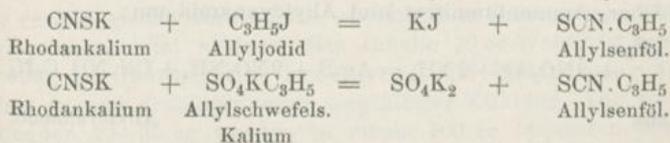
Behufs Darstellung des Senfö. l. aus Senfsamen werden diese durch kaltes Pressen von fettem Oel befreit und mit dem sechs-

fachen Gewicht Wasser in einer gut verzinnnten Destillierblase zu einer gleichmässigen Masse angerührt. Nach fünfständigem Stehen wird so lange destilliert, als noch Oel übergeht. Dieses wird abgehoben, mit Chlorecalcium getrocknet und rektifiziert. Dabei fängt man das zwischen 148—152° übergehende als Senföl auf. Die Ausbeute beträgt 0,6—1,1%. Bei der Berührung mit kupfernen Destillierblasen entsteht Cyanallyl:



Das durch Destillation aus Senfsamen gewonnene Senföl enthält stets kleine Mengen Schwefelkohlenstoff, deren Herkunft noch unbekannt ist.

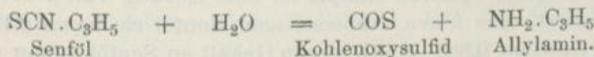
Künstlich wird das Senföl entweder durch Destillation von Rhodankalium mit Allyljodid, oder mit allylschwefelsaurem Kalium gebildet. Das zunächst entstehende Rhodanallyl $\text{N} \cdot \text{C} \cdot \text{S} \cdot \text{C}_3\text{H}_5$ lagert sich schon bei seiner Siedetemperatur in Allylsenföl um:



10 T. feingepulvertes Rhodankalium, 10 T. Alkohol und 17 T. Allyljodid werden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis keine Vermehrung des sich ausscheidenden Jodkaliums mehr stattfindet. Dann scheidet man durch Wasserzusatz das Senföl ab, trennt es von der wässrigen Lösung, trocknet es mit Chlorecalcium und rektifiziert es.

Senföl, Oleum Sinapis, ist das aus entölten gepulverten Senfsamen in der oben geschilderten Weise destillierte Oel. Senföl ist von gelblicher Farbe und scharfem Geruch. Mit Weingeist mischt es sich in jedem Verhältnis. Es siedet zwischen 148 und 152° und besitzt das spez. Gewicht 1,018—1,025.

Giesst man zu 3 gr Senföl nach und nach unter guter Abkühlung 6 gr Schwefelsäure, so tritt beim Umschütteln Gasentwicklung ein. Die gelbe, keinesfalls dunkle Mischung ist zunächst vollkommen klar, wird zähflüssig, bisweilen krystallinisch und verliert den scharfen Geruch des Senföls:

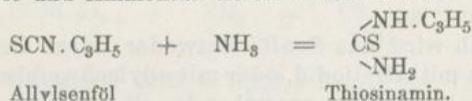


Fette und ätherische Oele würden Färbungen mit der Schwefelsäure veranlassen, Chloroform, Schwefelkohlenstoff würden das Eintreten einer klaren Mischung verhindern.

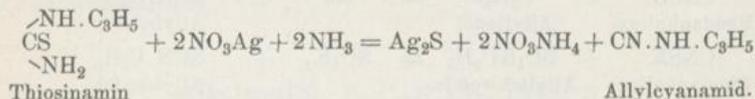
Mit fünf Raumteilen Weingeist verdünntes Senföl soll durch Zutropfen von Eisenchlorid nicht verändert werden: Phenole, Rhodanverbindungen.

Zur Gehaltsbestimmung lässt das D. A. B. 5 cc einer Lösung des Senföls in Weingeist (1 = 50) in einem 100 cc Kolben mit 50 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung und 10 cc Ammoniakflüssigkeit versetzen und gut verschlossen 24 Stunden unter häufigem Umschütteln zur Seite setzen. Nach dem Auffüllen zur Marke sollen 50 cc des klaren Filtrates nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung, 16,6 bis 17,2 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.

Allylsenföl und Ammoniak liefert Thiosinamin:



Thiosinamin setzt sich mit ammoniakalischer Silberlösung zu Schwefelsilber, Ammoniumnitrat und Allylcyanamid um:



Ein Molekül Senföl erfordert zur Vollendung dieser Reaktion 2 Mol. Silbernitrat, folglich entspricht 1 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung 0,0049575 gr Allylsenföl.

In 50 cc des zur Titration mit Rhodanlösung verwendeten Filtrates ist das von 25 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung nicht verbrauchte enthalten, welches bei der Titration nach der Volhardschen Methode 16,6—17,2 cc erfordern soll; es sollen also 7,8—8,4 cc $\frac{1}{10}$ Silberlösung in Reaktion mit dem Senföl bezw. Thiosinamin getreten sein.

Diese 7,8—8,4 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung zeigen mithin an 0,0386 bis 0,0416 gr Senföl, welche in der Hälfte der angewendeten 5 cc alkoholischer Lösung 1 = 50 enthalten sind. Da das spez. Gewicht dieser Lösung im Mittel 0,835 ist, beträgt der vom Arzneibuch geforderte Gehalt des Ol. Sinapis an Allylsenföl nach den Gleichungen:

$$0,05 \cdot 0,835 : 0,0386 = 100 : x \quad \text{und}$$

$$0,05 \cdot 0,835 : 0,0416 = 100 : x$$

92,6—99,7 %.

Senfspiritus, Spiritus sinapis ist eine Lösung von 1 T. Senföl in 49 T. Weingeist, eine klare, farblose, nach Senföl riechende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 0,833—0,837, deren Gehalt an Senföl genau wie oben angegeben bestimmt wird.

Zur Bestimmung des Gehaltes der **Senfsamen** an ätherischem Senföl werden 5 gr gepulverter Senfsamen in einem Kolben mit 100 cc

Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken zwei Stunden lang stehen, setzt alsdann dem Inhalt 20 cc Weingeist und 2 cc Olivenöl zu und destilliert ihn unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 40–50 cc werden in einem 100 cc Kolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 20 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silberlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Eisenalaunlösung, nicht mehr als 7,2 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Rhodanammiumlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern. Die Rechnung ergibt, dass mindestens 0,555% Senföl verlangt werden.

Senfpapier, Charta sinapisata, ist mit gepulvertem, von fettem Oel befreitem Senfsamen überzogenes Papier. Der Uebergang soll dem Papier fest anhaften und nicht ranzig sein. Zur Bestimmung des Senfölgehaltes werden 100 qcm Senfpapier in Streifen geschnitten und in einem Kolben mit 50 cc Wasser von 20–25° übergossen. Man lässt den verschlossenen Kolben unter wiederholtem Umschwenken 10 Minuten lang stehen, setzt alsdann dem Inhalte 10 cc Weingeist (zum Unterbrechen der Gähmung) und 2 cc Olivenöl (zur Verhinderung des Schäumens) zu und destilliert unter sorgfältiger Kühlung. Die zuerst übergehenden 20–30 cc werden in einem 100 cc fassenden Masskolben, welcher 10 cc Ammoniakflüssigkeit enthält, aufgefangen und mit 10 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Silbernitratlösung versetzt. Alsdann füllt man mit Wasser bis zur Marke auf und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln in dem verschlossenen Kolben 24 Stunden lang stehen. 50 cc des klaren Filtrates sollen alsdann, nach Zusatz von 6 cc Salpetersäure und 1 cc Ferri-Ammoniumsulfatlösung, nicht mehr als 3,8 cc $\frac{1}{10}$ Norm. Ammoniumrhodanidlösung bis zum Eintritt der Rotfärbung erfordern.

Die Rechnung ergibt, dass unter diesen Bedingungen 100 qcm Senfpapier 0,0119 gr Senföl entwickeln sollen.

T. Amidderivate der Kohlensäure.

Von der hypothetischen Kohlensäure, $\begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, lassen sich zwei Amide ableiten, das Halbamid ist die Carbaminsäure, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{OH} \end{matrix}$, das Diamid der Harnstoff, $\begin{matrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \text{CO} \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{matrix}$.