

Man kann übrigens auch das Silbersalz bei dieser Temperatur als eine Verbindung von Silberoxid  $\text{AgO}$  mit einer Säure  $\text{C}_4\text{O}_3$  betrachten, die also von der Kleesäure darin verschieden ist, daß sie doppelt soviel Kohlenstoff enthält.

*Honigsteinsaures Ammoniak*,  $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 + \text{N}_2\text{H}_6$ , erhält man durch Digestion von Honigstein mit kohlen saurem Ammoniak, wobei sich dieses Salz auflöst unter Zurücklassung von Thonerdehydrat; es kristallisirt in zweierlei Formen, wahrscheinlich bedingt durch einen ungleichen Wassergehalt. Beide haben als Grundform ein rhombisches Octaeder. Die Kristalle sind groß, glänzend durchsichtig, sie werden an der Luft undurchsichtig milchweiß. Liefert bei der trocknen Destillation blausaures Ammoniak und ein smaragdgrünes Sublimat.

*Honigsteinsaures Bleioxid*,  $\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2$ ,  $\text{PbO}$ , entsteht durch Vermischen von Honigsteinsäure mit essigsäurem Bleioxid, oder honigsteinsaurem Ammoniak mit einem Bleisalz; voluminöser, weißer Niederschlag wird beim Auswaschen und Trocknen zu einem schweren kristallinen Pulver.

*Honigsteinsäure Thonerde*,  $3\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ . Der natürlich vorkommende Honigstein findet sich in einem Braunkohlenlager in Sachsen, auf Braunkohle aufgewachsen, in durchsichtigen honiggelben Octaedern. Ist unlöslich in kaltem, zersetzbar in heißem Wasser; enthält 14,5 p. Thonerde, 41,4 Honigsteinsäure und 44,1 Wasser (Wöhler), mithin 3 At. Säure, 1 At. Thonerde und 18 At. Wasser.

## II) Cyan. Symb. Cy. Formel: $\text{C}_2\text{N}_2$ . (S. 323.)

Das Cyan verbindet sich als zusammengesetztes Radikal mit Sauerstoff, Wasserstoff und den meisten andern Metalloiden und Metallen; viele dieser Verbindungen sind den Haloidsalzen ähnlich, andere besitzen hingegen einen durchaus verschiedenen Charakter; als zusammengesetzter Körper gehen aus ihm eine große Reihe anderer Verbindungen hervor, welche in dem Folgenden abgehandelt werden sollen. Die Entdeckung des Cyans und seiner chemischen Natur von Gay-Lussac ist unter allen die folgenreichste für die organische Chemie gewesen.

### *Cyan und Sauerstoff.*

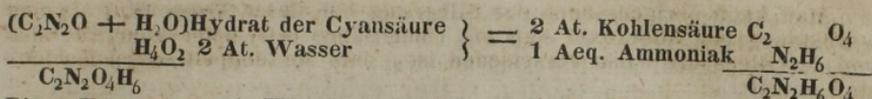
a) *Cyansäure*. Formel:  $\text{Cy}_2\text{O} + \text{aq}$ .

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Sauerstoff	= 100,00
1 At. Wasser	= 112,48
<hr/>	<hr/>
1 At. Cyansäurehydrat	= 542,39

Von Wöhler entdeckt. Bildet sich, wenn Cyan über glühendes kohlen saures Kali oder in wäßrige Alkalien geleitet wird; beim Glühen von Cyanverbindungen an der Luft, oder mit Salpeter, oder mit Braunstein, ferner beim Schmelzen von Melam, Ammelin, Melamin, Ammelid mit Kalihydrat; ist eins der häufigsten Zersetzungsprodukte stickstoffhaltiger Verbindungen. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt.

*Cyansäurehydrat. Darstellung.* Getrocknete Cyanursäure wird in einer Retorte der Destillation unterworfen, sie verwandelt sich hierbei in Cyansäurehydrat, was in einer mit Eis wohl abgekühlten Vorlage aufgefangen wird.

*Eigenschaften.* Wasserhelle Flüssigkeit von durchdringendem, der stärksten Essig- oder Ameisensäure ähnlichen Geruch, sehr flüchtig, verursacht auf die Haut gebracht unter heftigen Schmerzen Brandblasen. Mit Wasser leicht mischbar. Zerlegt sich kurze Zeit nach ihrer Darstellung in einen weißen, festen Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung (Cyanamid) unter heftiger Wärmeentwicklung; ihre wäßrige Auflösung röthet stark die blauen Pflanzenfarben, sie zerlegt sich mit den Bestandtheilen von 2 At. Wasser in einigen Augenblicken in doppeltkohlen saures Ammoniak.



Diese Zersetzung mit Wasser ist die Ursache, daß sich diese Säure nicht aus den wäßrigen Auflösungen ihrer Salze durch stärkere Säuren isoliren läßt, obwohl sich ein kleiner Theil unzersetzt hierbei abscheidet, was der eigenthümliche Geruch, der das kohlen-saure Gas begleitet, erkennen läßt.

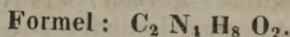
Die Cyansäure bildet mit den Basen nur eine Reihe von Salzen; sie sind sehr leicht an der eigenthümlichen Zersetzungswiese zu erkennen, die sie durch verdünnte Mineralsäuren erfahren. Wenn ein Salz dieser Säure damit zusammengebracht wird, so entsteht nach einigen Augenblicken ein lebhaftes, von dem durchdringenden Geruch der Cyansäure begleitetes Aufbrausen, und die Flüssigkeit mit Kalkhydrat vermischt entwickelt jetzt reichlich Ammoniak, was vor der Zersetzung nicht nachgewiesen werden kann.

Die Verbindungen der Cyansäure mit den alkalischen Basen und Ammoniak sind löslich, alle übrigen sind unlöslich. Die löslichen cyansauren Salze werden, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, beim Kochen ihrer wäßrigen Auflösung zersetzt in Ammoniak und kohlen-saure Salze.

*Cyansäures Ammoniak*,  $C_1N_2O, N_2H_6 + aq$ . Die Cyansäure bildet mit Ammoniak zwei Verbindungen, wovon die eine besonders durch ihr Vorkommen in dem Organismus merkwürdig ist.

*Mit Ueberschufs von Ammoniak*. Leitet man trocknes Ammoniak-gas gleichzeitig mit dem Dampf des Cyansäurehydrates in ein trocknes Glasgefäß, so vereinigen sich beide mit einander zu einer weissen, wölgigen, kristallinischen Verbindung, welche mehr Ammoniak enthält, als dem neutralen cyansauren Ammoniak entspricht. Dieses Salz verhält sich ganz so wie die andern cyansauren Salze; mit einer Säure übergossen, wird es unter Aufbrausen zersetzt; Alkalien entwickeln daraus Ammoniak; wird es hingegen trocken oder in Auflösung gelinde erwärmt, oder an der Luft stehen gelassen, so dunstet Ammoniak ab und hat damit die oben-erwähnten Eigenschaften verloren; es geht hierbei in Harnstoff über.

*Anomales cyansäures Ammoniak. Harnstoff.*



2 At. Kohlenstoff	=	152,870
4 At. Stickstoff	=	354,080
8 At. Wasserstoff	=	49,918
2 At. Sauerstoff	=	200,000
<hr/>		
1 At. Harnstoff	=	756,868

Von *Fourcroy* und *Vauquelin* in dem Harn, als die erste künstlich erzeugte organische Verbindung zuerst von *Wöhler*, entdeckt. Bestandtheil der Harnsäure, ist in dem Harn in Verbindung mit Milchsäure enthalten (*Henry*). Der Harnstoff enthält die Elemente des cyansauren Ammoniaks; man kann ihn nach *Dumas* als die zweite Verbindung von Amid mit Kohlenoxid und zwar mit doppelt soviel Amid, als im Oxamid enthalten ist, betrachten  $= 2CO + 2N_2H_4$ .

§. 46. *Darstellung*. Frischer Harn wird bei gelinder, nie zum Sieden gehender Wärme abgedampft. kleine Proben der concentrirten, völlig kalt gewordenen, Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit farbloser Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. vermischt und, sobald sie damit zu einem dicken kristallinischen Brei gerinnt, das Ganze mit dem gleichen Volumen Salpetersäure versetzt. Die sich bildenden Kristalle sind eine Verbindung von Salpetersäure mit Harnstoff. Da nun der Harn Chlor-

metalle enthält, die sich mit Salpetersäure in der Wärme in Chlor und salpetrige Säure zerlegen, und diese beiden Materien eine schnell zerstörende Wirkung auf den Harnstoff ausüben, so muß alle Erwärmung aufsorgfältigste vermieden werden. Der erhaltene unreine salpetersaure Harnstoff wird mit verdünnter Salpetersäure sorgfältig ausgewaschen, so stark als möglich ausgepresst, am besten auf Ziegelsteinen ausgebreitet und getrocknet, sodann in Wasser aufgelöst, die Auflösung mit frisch geglühter Holzkohle entfärbt und zur Kristallisation abgedampft. Die Auflösung der farblosen Kristalle des salpetersauren Harnstoffs wird so lange mit kohlen-saurem Baryt versetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen neutral geworden ist; man dampft sie alsdann ab, wo zuerst salpetersaurer Baryt, zuletzt Harnstoff kristallisirt. Der kristallisirte Harnstoff wird kalt in Alkohol aufgelöst, wo der letzte Rest von salpetersaurem Baryt zurückbleibt; die alkoholische Auflösung giebt nach Entfernung des Alkohols Kristalle von reinem Harnstoff. (*Wöhler.*) Anstatt mit Salpetersäure, kann man auch den concentrirten Harn mit einer kochend gesättigten Auflösung von Kleesäure vermischen, wodurch schwerlöslicher kleesaurer Harnstoff gefällt wird, den man, nachdem er durch Kohle entfärbt ist, durch Digestion mit gepulverter Kreide in unlöslichen kleesauern Kalk und reinen Harnstoff zerlegt (*Berzelius*). Kann auch dargestellt werden aus cyansaurem Silberoxid durch Zersetzung mit Salmiak, oder aus cyansaurem Bleioxid und reinem oder kohlen-saurem Ammoniak.

§. 47. *Eigenschaften.* Der Harnstoff kristallisirt in farblos durchsichtigen, vierseitigen, plattgedrückten Säulen von 1,35 spec. Gewicht, ist in seinem gleichen Gewichte kaltem, in jeder Menge in kochendem Wasser, in 4—5 Th. kaltem, in 2 Th. kochendem Alkohol löslich; die wäßrige Auflösung besitzt einen kühlenden, salpeterähnlichen, reizend bitterlichen Geschmack; ist vollkommen luftbeständig, in feuchter Luft zerfließlich, schmilzt bei 120° zu einer farblosen Flüssigkeit, zerlegt sich in höherer Temperatur in Ammoniak, cyansaures Ammoniak und in trockne, feste Cyanursäure. Alkalien entwickeln in der Kälte daraus kein Ammoniak, verbindet sich mit vielen Säuren ohne Zersetzung zu kristallinischen, salzartigen Verbindungen; in seiner Auflösung mit salpetersaurem Silberoxid abgedampft zerlegt er sich in salpetersaures Ammoniak und kristallinisches cyansaures Silberoxid, mit essigsäurem Bleioxid ebenfalls in kohlen-saures Bleioxid und essigsäures Ammoniak. Mit salpetriger Säure zerlegt er sich augenblicklich in Stickgas und Kohlensäuregas, die sich zu gleichen Raumtheilen entwickeln, mit Chlor in Salzsäure, Stickgas und Kohlensäure. Beim Schmelzen mit den Hydraten der Alkalien, so wie durch concentrirte Schwefelsäure in der Wärme, wird er beim Hinzutritt von 2 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt.

**Salpetersaurer Harnstoff.** Diese Verbindung besitzt, aus dem Harn frisch gefällt, die Form von braunen perlmutterglänzenden Blättchen; sie verliert dieses Ansehen um so mehr, je reiner sie ist; eine Auflösung von reinem Harnstoff giebt mit Salpetersäure einen *körnigen*, blendend weissen, kristallinischen Niederschlag, der sich in 8 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser löst, daraus in breiten, kaum durchscheinenden Blättern kristallisirt; ist in Salpetersäure schwerlöslich und durch Kochen damit nicht zersetzbar. Enthält gleiche Atomgewichte Salpetersäure, Harnstoff und Wasser. (*Regnault.*)

**Kleesaurer Harnstoff.** Lange, dünne, durchscheinende Prismen, in Wasser schwerlöslich, von saurem Geschmack; enthält gleiche Atomgewichte Kleesäure, Harnstoff und Wasser. (*Regnault.*)

**Cyansaures Kali,  $Cy_2O$ , KO.** *Darstellung.* Trocknes Blutlaugensalz wird feingepulvert auf einem Eisenblech unter beständigem Umrühren bei Rothglühhitze geröstet; das darin enthaltene Cyankalium verwandelt sich hierbei durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in cyansaures Kali. Sobald die Masse durch das Schmelzen des gebildeten cyansauren Kali's zusammenbackt, wird sie feingepulvert mit Weingeist von 80 p. c. kochend ausgezogen, aus welcher Flüssigkeit nach dem Erkalten das cyansaurer Kali kristallisirt. Oder man mengt 4 Th. trocknes Blutlaugensalz mit 1 Th. Braunstein und verfährt auf dieselbe Weise. (Ein Gemenge von 2 Th. Blutlaugensalz und 1 Th. Braunstein läßt sich mit einem glühenden Körper anzünden, und verglimmt zu einer braunen Masse, welche cyansaures Kali, kohlen-saures Kali und Manganoxid enthält. Sehr rein erhält man auch dieses Salz, obwohl weniger vortheilhaft, wenn man Kalihydrat in einem Silbergefäße zum Schmelzen erhitzt und nach und nach so lange Melam oder Ammelin, oder Ammelid, hineinträgt, als sich noch diese Materien darin auflösen; die geschmolzene durchsichtige Masse erstarrt nach dem Erkalten zu kristallinischem, reinem cyansaurem Kali.)

*Eigenschaften.* Aus der weingeistigen Lösung kristallisirt es in durchsichtigen, wasserfreien, dem chloresäuren Kali sehr ähnlichen, Blättchen oder Blättern, die sich an feuchter Luft, ohne ihre Form zu ändern, nach und nach in doppeltkohlen-saures Kali unter Ammoniakentwicklung verwandeln. Ist in kaltem Wasser leicht löslich, wird darin von selbst, oder schneller beim Erwärmen und Abdampfen, in kohlen-saures Kali und Ammoniak zerlegt. Schmilzt in der Hitze ohne Gewichtsverlust zu einer wasserklaren Flüssigkeit, die nach dem Erkalten undurchsichtig kristallinisch wird. Wird eine concentrirte Auflösung mit Essigsäure oder einer verdünnten Mineralsäure nur theilweise zersetzt, so schlägt sich saures cyansaures Kali nieder.

**Cyansaures Silber- und Bleioxid** sind weisse, im Wasser unlösliche, wasserfreie Niederschläge, die man durch Fällung einer Auflösung von cyansaurem Kali mit neutralen löslichen Silber- oder Bleisalzen erhält. Beide enthalten gleiche Atomgewichte Cyansäure und Metalloxid. Cyansaures Silberoxid löst sich in Ammoniak leicht und verbindet sich damit zu weissen farblosen Kristallen, welche in der Wärme Ammoniak entwickeln und reines cyansaures Silberoxid hinterlassen; zerlegt sich beim trocknen Erhitzen unter schwacher Verpuffung in Cyansäure, Kohlen-säure und Stickgas, es bleibt Halbeynsilber.

### b) Knallsäure. Formel: $Cy_4O_2$ .

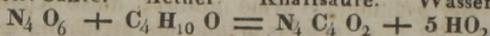
2 Aeq. Cyan	= 659,82
2 At. Sauerstoff	= 200,00
<hr/>	
1 At. hypothet. trockne Knallsäure	= 859,82

Zweibasische Säure. Von *Gay Lussac* und *J. L.* entdeckt.

Diese Säure entsteht, wenn salpetersaures Silberoxid, oder Quecksilberoxidul, mit einem Ueberschufs von Salpetersäure und Weingeist erwärmt werden; es entwickelt sich Aldehyd und Salpeteräther, und es schlägt sich in der heissen Flüssigkeit kristallinisches knallsaures Silber-

oxid oder Quecksilberoxidul nieder. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol entsteht auf der einen Seite salpetrige Säure, auf der andern Aldéhyd und Kleesäure. Bei Gegenwart von Silberoxid oder Quecksilberoxidul zerlegen sich zwei Atome salpetriger Säure mit 1 At. Aether in dem Alkohol in Wasser und Knallsäure.

Salpetr. Säure. Aether. Knallsäure. Wasser.



Leitet man den Dampf der salpetrigen Säure in eine gesättigte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid in Alkohol, so schlägt sich augenblicklich knallsaures Silberoxid nieder.

*Eigenschaften.* Die Knallsäure läßt sich aus keinem ihrer Salze isoliren, in dem Momente, wo sie durch eine andere Säure abgeschieden wird, zerlegt sie sich in Blausäure und in neue Produkte.

Knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit Chlorwasserstoffsäure in Chlor-silber, Blausäure und eine neue chlorhaltige Säure (s. Chlorcyanwasserstoffsäure); dasselbe geschieht mit Iodwasserstoff- und Schwefelwasserstoffsäure. Kleesäure und Schwefelsäure zerlegen knallsaures Silber- und Kupferoxid ohne Aufbrausen, unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Ammoniak und andern nicht untersuchten Produkten.

*Knallsaure Salze.* Die knallsauren Salze enthalten entweder zwei Atome fixer Basis (*neutrale*) oder 1 At. fixer Basis und 1 At. Wasser (*saure Salze*). Die beiden Atome fixer Basis sind entweder 2 At. eines oder zweier leicht reducirbaren Metalloxe (2 At. Kupferoxid, 2 At. Silberoxid, 2 At. Quecksilberoxidul, oder 1 At. Kupfer- und 1 At. Silberoxid), oder 1 At. eines leicht reducirbaren Metalloxi und 1 At. Alkali (1 At. Silberoxid und 1 At. Kali, Baryt, Strontian, Zinkoxid). Knallsaure Salze mit 2 At. eines schwer reducirbaren Metalloxi können nicht hervorgebracht werden. Hieraus folgt, dafs wenn ein Salz der andern Klasse, welches also 2 At. Silberoxid, Quecksilberoxidul, Kupferoxid etc. enthält, mit einem Alkali zusammengebracht wird, nur die Hälfte dieser Metalloxe ersetzt wird durch ein Aeq. des Alkali's, die andere Hälfte bleibt in der neuen Verbindung. (Dieses merkwürdige Verhalten scheint eine innigere Beziehung zwischen den Säuren und dem Sauerstoff der Metalloxe anzudeuten, die sich damit verbinden, als man gewöhnlich annimmt. Es ist S. 605 erwähnt worden, dafs man die Salze als Verbindungen von Metallen mit besondern Radikalen betrachten kann, die aus dem Sauerstoff der Basis und den Bestandtheilen der wasserfreien Säuren entstehen; in der Art also, dafs wenn die Verwandtschaft des Metalls zu dem Sauerstoff, mit dem es verbunden ist, überwiegend grofs ist, die Bildung dieser Radikale nicht erfolgen kann, oder, was das nämliche ist, dafs bei Abscheidung des leicht reducirbaren Metalloxi durch ein anderes, was den Sauerstoff mit grofser Kraft gebunden enthält, eine Zersetzung erfolgt.)

*Knallsaure Quecksilberoxidul*,  $Cy_4 O_2$ ,  $2 Hg_2 O$ . Entdeckt von Howard. Man erhält dieses Salz, indem man 1 Th. Quecksilber in 12 Th. Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. auflöst, dieser Auflösung 11 Theile Weingeist von 80—85 p. c. zusetzt und im Wasserbade erwärmt. Es entsteht sehr bald in der Flüssigkeit eine heftige Reaction, es schlägt sich metallisches Quecksilber nieder, von dem eine grofse Portion den sich entwickelnden Dämpfen von Salpeteräther folgt; nach einiger Zeit bilden sich harte undurchsichtige Kristalle von knallsaurem Quecksilberoxidul. Es wird ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur auf Papier getrocknet. Befreit von beigemischtem metallischem Quecksilber erhält man es durch Wiederauflösung in kochendem Wasser, woraus es in weifsen, weichen, seidenartigen, feinen Nadeln kristallisirt. Zersetzt sich durch Schlag oder Reibung zwischen zwei harten Körpern mit grofser Heftigkeit; auf glühenden Kohlen verbrennt es mit geringer Explosion mit blauer Flamme. Dient als Entzündungsmittel der Percussionsflinten. 10 Theile davon werden mit 30 p. c. Wasser auf einem Marmorstein und einer Pistille von

Holz fein zerrieben; der Brei, mit 6 Th. Salpeter vermischt, giebt einen Teig, welcher entweder gekörnt oder in kupferne Zündhütchen gefüllt wird.

**Knallsaures Silberoxid**,  $Cy_4O_2 + 2AgO$ . *Darstellung.* 1 Th. Silber (von 90 p. c. Silbergehalt) wird in 10 Th. Salpetersäure von 1,36—1,38 spec. Gew. bei gelinder Wärme gelöst, diese Auflösung in 20 Th. Weingeist von 85—90 p. c. gegossen und die Mischung gelinde erwärmt; sobald die Flüssigkeit anfängt zu sieden, entfernt man sie vom Feuer und läßt sie ruhig bis zum Erkalten stehen. Die Flüssigkeit trübt sich und es setzen sich blendend weiße, sehr glänzende, feine Nadeln von knallsaurem Silberoxid ab, von dem man nach dem Auswaschen und Trocknen ein dem Silber gleiches Gewicht erhält.

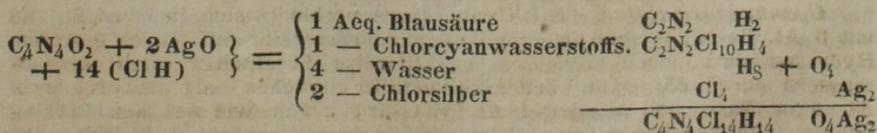
Das knallsaure Silberoxid ist in kaltem Wasser schwer, in 36 Th. kochendem völlig löslich, durch Salpetersäure nicht zersetzbar; explodirt noch leichter durch Reiben, Stofs, Berührung mit concentrirter Schwefelsäure, als das Quecksilberoxidulsalz. Kaustische Alkalien scheiden daraus die Hälfte des Silbers als Silberoxid, Chlorbarium, Chlorkalium die nämliche Hälfte als Chlorsilber ab. Man erhält kristallisirbare Salze mit zwei verschiedenen Basen, aus diesen läßt sich saures knallsaures Silberoxid durch Salpetersäure abscheiden; es ist kristallisirbar, leichter löslich als das neutrale.

**Knallsaures Kupferoxid**,  $Cy_4O_2 + 2CuO$ . Durch Digestion des knallsauren Silber- oder Quecksilberoxiduls mit metallischem Kupfer. Im trockenem Zustande grüne Kristalle; leicht löslich in Wasser; explodirt mit grüner Flamme.

**Knallsaures Zinkoxid**,  $Cy_4O_2 + 2ZnO$ . Nach *E. Davy* durch Digestion des Quecksilberoxidulsalzes mit metallischem Zink. Aus dieser Auflösung, welche keine Spur Quecksilber mehr enthält, fällt Baryt die Hälfte des Zinkoxids. Man erhält knallsauren Zinkoxid-Baryt, aus welchem freie Schwefelsäure den Baryt fällt, indem saures knallsaures Zinkoxid in Auflösung bleibt, was von *E. Davy* als reine Knallsäure beschrieben wurde, allein Schwefelammonium und die bekannten Reagentien zeigen, nach der Zersetzung der Knallsäure, die Gegenwart des Zinkoxids an. (*Fehling.*)

### Chlorcyanwasserstoffsäure. Formel: $C_2N_2Cl_{10} + H_4$ .

Zersetzungsprodukt des knallsauren Silberoxids durch Salzsäure. Setzt man einem Gemenge von knallsaurem Silberoxid nach und nach Chlorwasserstoffsäure zu, so wird zuerst saures knallsaures Silberoxid gebildet, was sich später mit Salzsäure zerlegt in Chlorsilber, Blausäure und eine neue Säure, die Chlor, Cyan und Wasserstoff enthält. Diese Säure besitzt einen sauren, beifsenden, süßlichen Geschmack, schlägt aus Silber-salzen kein Chlorsilber nieder, wird beim Erhitzen zerlegt in kohlen-saures Ammoniak und neue Produkte. Dasselbe geschieht, wenn sie mit Kali neutralisirt und diese Auflösung abgedampft wird. Diese Säure enthält 10 Atome Chlor, sie ist höchstwahrscheinlich nach der Formel  $C_2N_2Cl_{10} + H_4$  zusammengesetzt. 1 At. knallsaures Silberoxid zerlegt sich mit 12 At. Chlor in 4 At. Wasser, 2 At. Chlorsilber, 1 Aeq. Blausäure und 1 At. der neuen Säure.



## c) Cyanursäure.

Formel: der wasserhaltigen Säure  $Cy_6 O_3, 3H_2O + 4aq.$

3 Aeq. Cyan	=	989,73
3 At. Sauerstoff	=	300,00
3 At. Wasser	=	337,44
<hr/>		
1 At. Cyanursäurehydrat	=	1627,17
4 At. Krystallwasser	=	449,92
<hr/>		
1 At. wasserhaltige Cyanursäure	=	2077,09

*Dreibasische Säure.* Sie wurde zuerst von *Scheele* bei der Destillation der Harnsäure entdeckt, später von *Serullas* auf einem andern Wege erhalten und als Cyansäure beschrieben; ihre wahre Natur wurde von *Wöhler* und *J. L.* ausgemittelt.

*Bildungsweise.* Entsteht durch Zersetzung des festen Chlorcyans mit Wasser, bei Zersetzung löslicher cyansaurer Salze mit verdünnten Säuren (Essigsäure etc.); bei der Destillation von Harnsäure, beim Erhitzen von Harnstoff, bei der Zersetzung von Melam, Melamin, Ammelid und Ammelin mit Säuren.

*Darstellung.* Man löst trocknes Melam in concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auf und gießt die Auflösung in 20 — 30 Th. Wasser, erhält diese Mischung so lange (mehrere Tage) bei einer dem Sieden nahen Temperatur, bis eine Probe der Flüssigkeit durch Ammoniak keinen weissen Niederschlag mehr giebt; man dampft sodann zur Krystallisation ab und reinigt die Krystalle durch eine neue Krystallisation. Oder man erhitzt reinen Harnstoff über seinen Schmelzpunkt hinaus, bis derselbe unter Ammoniakentwicklung in eine weisse oder weisgraue, trockne Masse verwandelt ist; man löst diese in concentrirter Schwefelsäure, setzt tropfenweise Salpetersäure zu, bis die Auflösung farblos geworden ist, sodann ein gleiches Volumen Wasser, wo nach dem Erkalten reine Cyanursäure krystallisirt. Bei der Auflösung des Melams in concentrirter Schwefelsäure wird es in Ammelid verwandelt, was bei weiterem Erhitzen in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt wird. 3 Atome Harnstoff enthalten die Elemente von 1 At. Cyanursäure und 3 Aeq. Ammoniak, in einer hohen Temperatur wird der größte Theil des Ammoniaks als Gas abgeschieden, während ein kleiner Theil verbunden mit Cyanursäure zurückbleibt.

*Eigenschaften.* Die Cyanursäure ist farb- und geruchlos, von schwachem Geschmack, röthet schwach Lackmus, in kaltem Wasser schwer, in 24 Th. kochendem löslich; aus Wasser krystallisirt enthalten die Krystalle 4 At. (21,66 p. c.) Wasser, was sie an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Wärme, verlieren, indem sie zu Pulver zerfallen. Sie besitzen die Form schiefer Prismen mit rhombischer Basis. Die getrocknete Säure enthält drei Atome Hydratwasser. Von Krystallwasser frei erhält man sie krystallisirt aus einer heifs gesättigten Auflösung in Salpeter- oder Salzsäure. Das Cyanursäurehydrat krystallisirt in niedrigen Quadratocaedern, meistens in geschobenen vierseitigen Prismen, die mit zwei Flächen zugeschärft sind; beim Erhitzen des Hydrats verwandelt sich ein Atom dieser Säure in drei Atome Cyansäurehydrat, deren Bestandtheile sie enthält. Sie ist in starken Säuren löslich ohne Zersetzung, wird aber durch anhaltendes Kochen damit zersetzt in Ammoniak und Kohlensäure.

*Cyanursäure Salze.* Die Cyanursäure verbindet sich in ihren Salzen mit 3 At. Basis, welche in dem Hydrat repräsentirt sind, durch 3 Atome Hydratwasser; durch völlige oder theilweise Ersetzung dieses Hydratwassers durch die Oxide der Alkalimetalle entstehen Salze mit 1 oder 2 At. fixer Basis und 2 oder 1 At. Wasser, genau wie bei den Verbindungen der Phosphorsäure; Salze mit 3 At. eines schwer reducibaren Metalloxyds können nicht hervorgebracht werden. Das Silbersalz enthält 3 At. Silberoxyd und ist wasserfrei, in diesem Zustande besitzt es genau die procentische Zusammensetzung des cyan- und knallsauren Silberoxyds.

Alle cyanursäuren Salze werden durch Salzsäure, Salpetersäure etc. zersetzt; die aus der Auflösung kristallisirende Cyanursäure enthält keine Spur mehr von den Metalloxiden die damit verbunden waren. Die Salze mit alkalischer Basis schmelzen beim Erhitzen und hinterlassen cyansaure Salze, während cyansaures Ammoniak, Cyansäurehydrat, Kohlensäure und Stickgas entweichen.

*Cyanursäures Ammoniak.* Weiße, sehr glänzende Säulen, welche an der Luft verwittern und in der Wärme Ammoniak verlieren; unter der Luftpumpe getrocknet enthält es die Bestandtheile von 1 At. Cyanursäurehydrat, 1 Aeq. Ammoniak und 1 At. Wasser.

*Cyanursäures Kali* mit 1 At. fixer Basis  $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} 2H_2O \\ KO \end{matrix} \right\}$  entsteht vorzugsweise, wenn eine kochend gesättigte Auflösung von Cyanursäure unvollkommen mit Kali gesättigt wird; es schlägt sich in Gestalt von schwerlöslichen, glänzend weißen Würfeln nieder. Vermischt man eine gesättigte Auflösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure, so tritt das abgetrennte Cyansäurehydrat an eine andere Portion cyansaures Kali, die Flüssigkeit geseht zu einem Brei von cyanursäurem Kali. Löst man dieses Salz in Kalilauge auf und setzt Alkohol zu, so schlägt sich cyanursäures Kali mit 2 At. fixer Basis,  $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} H_2O \\ 2KO \end{matrix} \right\}$  in weißen Nadeln nieder. Wird beim Wiederauflösen in Wasser und Abdampfen zersetzt in freies Kali und in einbasisches cyanursäures Kali.

*Cyanursäures Silberoxid*,  $Cy_6O_3 + \left\{ \begin{matrix} H_2O \\ 2AgO \end{matrix} \right\}$  und  $Cy_6O_3 + 3AgO$ . Durch Fällung von ein- und zweibasischem cyanursäurem Kali mit salpetersäurem Silberoxid erhält man einen weißen Niederschlag, welcher 2 At. Silberoxid und 1 At. Hydratwasser enthält und im trocknen Zustande erhitzt Cyansäurehydrat entwickelt. Gießt man eine Silberauflösung in eine kochende Auflösung von cyanursäurem Ammoniak, welche freies Ammoniak enthält, so bildet sich das Salz mit 3 At. Silberoxid; es ist im Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure; kann auf 300° ohne Zersetzung erhitzt werden; es ist weiß, schwärzt sich am Lichte nicht, entwickelt beim Glühen Kohlensäure und Stickgas und hinterläßt Halbcyan Silber.

### Cyamelid.

Wahrscheinliche Formel  $C_2O_2 + N_2H_2$ . Syn. *unlösliche Cyanursäure*. Das wasserfreie Hydrat der Cyansäure erstarrt kurze Zeit nach seiner Darstellung zu einem weißen, porcellanartigen Körper, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Weingeist und Aether, löslich unter Zersetzung in kaustischen Alkalien, unter Entwicklung von Ammoniak und Bildung von cyan- und cyanursäuren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn in der Hitze auf, wobei er mit den Bestandtheilen von zwei Atomen Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Der trocken Destillation unterworfen verwandelt sich dieser Körper wieder in Cyansäurehydrat, was sich beides leicht aus seiner Zusammensetzung erklärt, welche procentisch die nämliche ist, wie die des Cyansäurehydrats.

### Cyan und Wasserstoff.

Blausäure, Cyanwasserstoffsäure. (*Acidum hydrocyanicum.*)

Formel:  $Cy_2 H_2$ .

1 Aeq. Cyan	=	329,910
1 Aeq. Wasserstoff	=	12,479
<hr/>		
1 Aeq. Blausäure	=	342,389

*Synonyme.* Hydrocyanssäure, Berlinerblausäure, preufsische Säure. (*Acidum borussicum, acidum zooticum.*)



*Wasserhaltige Blausäure.*

*Synonyme.* Scheel'sche Blausäure, medicinische Blausäure.

§. 50. *Darstellung.* 1 Th. Cyanquecksilber wird in 8 Th. Wasser gelöst, durch die Auflösung Schwefelwasserstoff geleitet bis die Flüssigkeit überschüssiges Schwefelwasserstoffgas enthält, durch etwas kohlenensaures Bleioxid die freie Schwefelwasserstoffsäure hinweggenommen und filtrirt. Die klare Flüssigkeit enthält nahe  $\frac{1}{40}$  wasserfreie Blausäure.

Bei der Zersetzung des Cyanquecksilbers wird die Flüssigkeit schwarz wie Tinte, und klärt sich oft erst nach dem Zusatz geringer Mengen freier Mineralsäuren. Sie enthält überdies meistens geringe Mengen von Schwefelblausäure.

Von derselben Stärke und vollkommen rein erhält man sie, nach *Geiger*, durch Destillation von 4 Th. kristallisirtem Cyaneisenkalium mit 18 Th. Wasser und 2 Th. Schwefelsäurehydrat. In die Vorlage bringt man 20 Th. Wasser und destillirt bis das Uebergegangene 38 Th. wiegt.

Die Destillation geschieht am besten in einem Bad von Chlorcalcium, zum Abkühlen darf keine Vorlage, sondern es muß ein Kühlapparat von Glas angewendet werden. Das Destillat wird in einer cylindrischen Flasche aufgefangen, an der man sich einen Punkt bezeichnet hat, wo sie 38 Th. Wasser faßt.

Nach *Clark* löst man 1 Th. Weinsteinsäure in 40 Th. Wasser und setzt dieser Auflösung  $2\frac{2}{3}$  Th. reines Cyankalium in groben Stücken zu. Die Flüssigkeit wird sehr kalt erhalten und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Diese Säure enthält 3 p. c. wasserfreie Blausäure und in der Unze  $2\frac{1}{2}$  bis 3 Gr. Weinstein.

Nach *Magendie* werden zur Darstellung der medicinischen Blausäure dem Volumen nach 1 Th. wasserfreie Säure mit 6 Th. Wasser, oder dem Gewicht nach 1 Th. wasserfreie Säure mit  $8\frac{1}{2}$  Th. Wasser gemischt.

§. 51. Die Eigenschaften der wäfsrigen Blausäure sind denen der concentrirten ähnlich, mit den Verschiedenheiten im Geruch, Geschmack und Giftigkeit, welche von der größeren oder geringeren Verdünnung abhängig sind; sie zerlegt sich bei völliger Reinheit eben so leicht wie die wasserfreie, wird braun, zuletzt schwarz.

Alle Methoden, nach welchen die Blausäure durch Destillation dargestellt wird, liefern dieses energische Präparat nie von gleicher Beschaffenheit und Stärke, selbst bei Anwendung aller Vorsichtsmaasregeln enthält dies Destillat nur  $\frac{4}{5}$  von derjenigen Quantität Blausäure, welche der Rechnung nach darin enthalten seyn sollte, was unstreitig daher rührt; dafs bei der Zersetzung des Blutlaugensalzes ein Theil des Kali's als Cyankalium in Verbindung mit dem Eisencyanür zurückbleibt. Es ist deshalb weit vorzuziehen, sich eine stärkere Blausäure zu bereiten, den Gehalt derselben durch Versuche auszumitteln und durch Zusatz von Wasser sie auf den Grad der Verdünnung zu bringen, welche der Arzt oder die Medicinalgesetze des Landes vorschreiben. Man destillirt z. B. 2 Th. kristallisirtes Cyaneisenkalium mit 1 Th. Schwefelsäurehydrat und 2 Th. Wasser im Chlorcalciumbade bis zur Trockne, fängt das in einem Röhrenapparate wohlabgekühlte Destillat in einer Flasche mit enger Oeffnung auf, worin 2 Th. Wasser enthalten sind. Man erhält meistens 4 bis  $4\frac{1}{2}$  Gewichtstheile Destillat, dessen Gehalt an Blausäure je nach der vollkommenen

Abkühlung von 16 bis 20 p. c. wechselt. Der Gehalt derselben wird jetzt auf folgende Weise ausgemittelt: In ein tarirtes Glasgefäß, worin eine verdünnte Auflösung von salpetersaurem Silberoxid enthalten ist, wiegt man 1 Drachme dieser Blausäure ab, probirt zur Vorsicht, ob durch neuen Zusatz der Silberlösung noch ein Niederschlag entsteht, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet und bestimmt durch eine zweite Wägung das Gewicht des erhaltenen Cyansilbers. 5 Theile dieses Niederschlags entsprechen 1 Th. Blausäure. Man habe z. B. 52 Gran Cyansilber erhalten, so enthalten 60 Gran dieser verdünnten Blausäure 10,4 Gran wasserfreie Blausäure und 49,6 Wasser. Man will aber z. B. nach der Vorschrift irgend einer Pharmacopoe eine Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure haben, worin also 97 p. c. Wasser enthalten sind, so verhalten sich 3 Blausäure zu 97 Wasser wie 10,4 Blausäure zu  $x = 336,2$  Wasser. Zu 10,4 Gr. wasserfreier Blausäure müssen mithin 336,2 Gran Wasser gesetzt werden, um eine wäßrige Blausäure von 3 p. c. Gehalt an wasserfreier Säure zu haben. Zu jeder Drachme des Destillats, welches 10,4 Blausäure und 49,6 Wasser enthält, müssen demnach noch  $336,2 - 49,6 = 286,6$  Gran Wasser zugesetzt werden.

Dieselbe Methode wird benutzt, um jede wäßrige Blausäure auf ihre Stärke zu prüfen; 100 Gran einer Blausäure, welche 3 p. c. wasserfreie enthalten soll, müssen mit salpetersaurem Silberoxid 15 Gr. Cyansilber geben. Dieses Verfahren ist gänzlich unabhängig von allen Zufälligkeiten, welche Einfluss auf die Wirksamkeit dieses Präparats haben können, und ist so ausserordentlich einfach, dafs es in jeder Hand zuverlässige Resultate giebt.

*Prüfung auf ihre Reinheit und Stärke.* Die verdünnte Blausäure läßt sich, wie die concentrirte und wasserfreie, nur dann aufbewahren, wenn sie eine Spur einer fremden Mineralsäure enthält; eine bleibende schwache Röthung des Lackmuspapiers darf deshalb nicht als Ursache, sie zu verwerfen, angesehen werden; sie muß wasserhell seyn, darf beim Verdampfen keinen festen Rückstand hinterlassen, mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag geben (ein schwarzer zeigt Blei oder Quecksilber an). Zu ihrer Prüfung auf ihren Gehalt läßt sich auch Quecksilberoxid anwenden, was sich bei gewöhnlicher Temperatur als Cyanid darin auflöst. Man versetzt die Blausäure mit etwas (einen Tropfen) Kalilauge und schüttet nun das feingeriebene gewogene Quecksilberoxid hinzu, 4 Theile des verschwundenen Quecksilberoxids entsprechen 1 Th. Blausäure. Die Prüfung mit Eisenvitriol ist gänzlich zu verwerfen. Die wäßrige Blausäure, mit Ammoniak versetzt, darf beim Abdampfen im Wasserbade nicht über  $\frac{1}{4}$  p. c. festen Rückstand hinterlassen; bräunt sich der Rückstand beim Erhitzen, so enthielt sie Ameisensäure; diese kann noch überdies durch die bei der Ameisensäure angegebenen Entdeckungsmittel erkannt werden. Schwefelsäure entdeckt man durch Barytsalze, Salzsäure durch Abdampfen der wäßrigen Säure im Wasserbade bis aller Blausäuregeruch verschwunden ist, und Vermischen des Rückstandes mit einem Silbersalze. Durch vorsichtige Rectification über etwas Kreide läßt sich ein zu großer Gehalt an fremden Säuren leicht entfernen, doch muß stets in diesem Fall dem Destillat eine Spur Salz- oder Schwefelsäure zugesetzt werden, um ihm Haltbarkeit zu geben.

*Blausaures Ammoniak, Cyanammonium,  $Cy_2N.H_3 = Cy_2H_2 + N.H_3$ .* Diese Verbindung erhält man durch Destillation von trocknen Ammoniaksalzen mit Cyanmetallen, oder beim Zusammentreten wasserfreier Blausäure mit Ammoniakgas in Gestalt einer in glänzenden Blättchen kristallisirenden Masse; ist nahe so flüchtig wie die Blausäure selbst, zerlegt sich in wäßriger Auflösung sehr schnell, ist giftig, besitzt einen starken, eigenthümlich durchdringenden Geruch.

*Cyanwasserstoffsäure und Metalloxyde.*

§. 52. Beim Zusammenbringen der Cyanwasserstoffsäure mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff nur schwach gebunden enthalten, wie Quecksilber-, Silber-, Palladium-Oxid, zerlegen sich beide gegenseitig in Wasser und in ein Cyanmetall; wenn hierbei alles Wasser ausgeschlossen ist, geschieht die Zersetzung unter heftiger, bis zur Explosion gehender, Erhitzung; die alkalischen Oxide verbinden sich mit der Säure ohne hierbei zersetzt zu werden; sie behalten ihre alkalische Reaction, ihre Auflösungen besitzen den Geruch der Säure; bei dieser Klasse von Verbindungen findet die gegenseitige Zersetzung des Oxids und der Säure zu Cyanmetall augenblicklich statt, wenn ihren Auflösungen andere Cyanmetalle zugesetzt werden, mit denen sie sich zu Doppelverbindungen vereinigen. Beim Zusammenbringen der Blausäure mit manchen Oxiden, wie z. B. mit Kupferoxid, entsteht ein dem Oxid entsprechendes Cyanid, was sich sogleich oder nach einiger Zeit in Cyangas und Cyanür zerlegt; mit Bleihyperoxid entsteht Bleicyanür und freies Cyan. Die Verbindungen des Cyans mit Silber, Quecksilber und den meisten schweren Metallen sind unzersetzbar durch verdünnte Sauerstoffsäuren, und schwierig zersetzbar durch kochende concentrirte Salpetersäure, sie werden zum Theil mit Leichtigkeit durch Schwefel- und Chlorwasserstoffsäure in Cyanwasserstoffsäure und ein Chlormetall zersetzt (Cyan-Quecksilber-Silber). Die Cyanverbindungen der edlen Metalle (Silber, Quecksilber) zerlegen sich, wie ihre correspondirenden Oxide, in der Hitze in Cyangas und Metall, die Cyanverbindungen der schweren Metalle in ein Kohlenmetall (Carburet) und freies Stickgas. Die Cyanverbindungen der Alkalimetalle können bei Abschluss der Luft und Feuchtigkeit sehr hohe Temperaturen ohne Zersetzung ertragen. Alle im Wasser unlöslichen Cyanverbindungen der schweren Metalle können durch Vermischen ihrer essigsäuren Salze mit Blausäure dargestellt werden. Mit einem großen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, oder mit Kalihydrat erhitzt, werden die zersetzbaren Cyanmetalle in Chlormetall oder in Metalloxyd, Ammoniak und Ameisensäure zerlegt. Dies geschieht bei den alkalischen Cyanmetallen beim Kochen ihrer Auflösungen mit Ueberschuss von Alkali. Alle Cyanmetalle, deren correspondirende Oxide in der Glühhitze keine Kohlensäure zurückbehalten, liefern, mit Kupferoxid geglüht, Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniß wie 1 : 2.

*Cyankalium (Kalium cyanatum).* Formel:  $Cy_2K$ .

1 Aeq. Cyan	=	329,91
1 At. Kalium	=	489,92
<hr/>		
1 At. Cyankalium	=	819,83

*Synonyme.* Blausaures Kali. (Kali hydrocyanicum, borussicum, Cyanetum Kali.)

*Bildung.* Beim Erhitzen von Kalium in Cyangas unter Feuerentwicklung, beim Erhitzen von Kalium mit wasserfreien stickstoffhaltigen Materien, beim Glühen von kohlenstoff- und stickstoffhaltigen Materien mit kohlen-saurem Kali.

§. 53. *Darstellung.* Reine frischbereitete Kalilauge wird im concentrirten Zustande mit Cyanwasserstoffsäure übersättigt, die Flüssigkeit in einer Retorte kochend eingedampft, bei anfangender Kristallbildung in eine Porzellanschale ausgegossen und bei gelinder Glühhitze geschmolzen. Oder besser, man erhitzt sorgfältig getrocknetes und feinpulverisirtes Kaliumeisencyanür in einem Gefäß von Eisen oder in einem wohlbedeckten Schmelztiigel bis zum starken Rothglühen, läßt bei Abschluß der Luft erkalten, verwandelt die theilweise geschmolzene oder schwarze poröse Masse in feines Pulver, füllt damit einen Glastrichter, benetzt sie mit etwas Weingeist und laugt sie sodann mit kaltem Wasser aus. Die erste concentrirte, farblose, ablaufende Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale bei raschem Feuer zur Trockne gebracht und geschmolzen. Man kann auch die gegläthete Masse feingepulvert mit wäsrigem Weingeist kochend behandeln, wo beim Erkalten das reine Cyankalium kristallisirt. (60procentiger Weingeist löst in der Siedhitze beträchtliche Mengen von Cyankalium, was sich beim Erkalten beinahe vollständig wieder abscheidet; ist derselbe stärker oder schwächer, so scheidet sich das aufgelöste Cyankalium beim Erkalten nicht ab.) Oder man leitet den Dampf der bei Destillation von Blutlaugensalz mit Schwefelsäure sich entwickelnden Blausäure in eine concentrirte Lösung von Kalihydrat in Weingeist, wo sich nach der Sättigung Cyankalium kristallinisch abscheidet. *Wiggers.*

Anwendung von Wärme und Wasser ist bei der Darstellung gänzlich zu vermeiden, indem sich sonst bei Gegenwart von Luft die Auflösung durch Bildung von Kaliumeisencyanür gelb färbt.

§. 54. *Eigenschaften.* Das Cyankalium ist farblos, in regelmäsig kristallisirtem Zustande durchsichtig; kristallisirt in Würfeln oder in Formen, die davon abgeleitet sind; geruchlos, von scharfem, stechendem, alkalischem und bittermandelartigem Geschmack, schmilzt leicht zu einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit, unzersetzbar bei abgehaltener Luft in der Weißglühhitze, bei Gegenwart von Sauerstoff sich hingegen in cyansaures Kali verwandelnd. An der Luft werden die Kristalle trüb, in feuchter Luft zerfließend, leichtlöslich in Wasser; die Auflösung wird schon durch Kohlensäure (aus der Luft) zersetzt und riecht nach Blausäure. Selbst in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt zerlegt sie sich nach kürzerer oder längerer Zeit. Cyankalium löst sich im Wasser unter Zersetzung zu blausaurem Kali auf; wird die Auflösung mit einem Ueberschufs von Kalihydrat abgedampft, so entwickelt sich aller Stickstoff als Ammoniak, und es bleibt ameisensaures Kali; Aufbrausen mit Säuren zeigt kohlen-saures Kali, gelbe Farbe der Auflösung Eisengehalt, Schwärzung beim Glühen eine Beimischung von ameisensaurem Salz an.

*Anwendung.* Statt der Blausäure.

*Cyannatrium.* Blausaures Natron,  $Cy_2 Na$ . Darstellung und Eigenschaften von Cyankalium.

**Cyanzink.** (*Zincum cyanatum.*) Formel:  $Cy_2 Zn$ .

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Zink	= 403,23
<hr/>	
1 At. Cyanzink	= 733,14

*Synonyme.* Zinkcyanür. Blausaures Zinkoxid. (*Zincum hydrocyanicum.*)

§. 55. *Darstellung.* Metallisches Zink wird in Essigsäure in der Wärme gelöst, und die saure Lösung so lange mit reiner Blausäure vermischt, als sich noch ein Niederschlag bildet; er wird ausgewaschen und getrocknet.

*Eigenschaften.* Das Cyanzink stellt ein blendendweißes, geschmackloses, im Wasser und Weingeist unlösliches Pulver dar, was sich in verdünnter Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure und in Ammoniak vollkommen löst.

**Cyaneisen.** Formel:  $Cy_2 Fe$ .

1 Aeq. Cyan	= 329,91
1 At. Eisen	= 339,21
<hr/>	
1 At. Eisencyanür	= 669,12

*Synonyme.* Eisencyanür (blausaures Eisenoxidul). Diese Verbindung, merkwürdig durch ihre Eigenschaft mit andern Cyanmetallen, Doppelverbindungen eigenthümlicher Art zu bilden, scheint ebensowenig wie reines Eisenoxidul darstellbar zu seyn. Beim Vermischen eines Eisenoxidulsalzes mit einer Auflösung von Cyankalium entsteht ein rothgelber häufiger Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs von Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit zu Ferrocyankalium löst. Beim trocknen Erhitzen von Ammoniumeisencyanür erhält man unter Entwicklung von Cyanammonium im Rückstande ein im Wasser unlösliches, graugelbes Pulver, was für diese Verbindung gehalten wird. Uebergießt man in einer zu verschließenden Flasche frisch niedergeschlagenes Berlinerblau mit einer gesättigten Auflösung von Schwefelwasserstoffsäure, so entsteht nach *Robiquet* diese Verbindung ebenfalls. Das Berlinerblau wird weiß, in der Flüssigkeit findet sich Cyanwasserstoffsäure (*Berzelius*). Die Eigenschaften dieser Präparate sind einander zu unähnlich, als dafs man sie für identisch halten könnte.

*Eisencyanür-Cyanid*,  $Cy_2 Fe + Cy_6 Fe_2$ , 4aq. Die dem Eisenoxiduloxid entsprechende Cyanstufe erhält man nach *Pelouze*, wenn man in eine kochende Auflösung von Ferrocyankalium oder Ferridcyankalium Chlorgas leitet; es schlägt sich ein grünes Pulver nieder, was man mit 8—10 Th. concentrirter Salzsäure zum Sieden erhitzt, wo sich Eisenoxid und Berlinerblau lösen, während ein grünes Pulver zurückbleibt, was ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet diese Verbindung darstellt. Auf 180° erwärmt verliert es Wasser, Cyan und etwas Blausäure und wird tief purpurblau. Durch Kalilauge zerlegt es sich in Eisenoxid, was zurückbleibt, und in ein Gemenge von Ferro- und Ferrid-Cyankalium.

*Eisencyanid.* Ist in reinem Zustande unbekannt. Versetzt man eine Lösung von Ferridcyankalium mit Fluorkieseisen, so scheidet sich Kieselfluorkalium ab, und es bleibt eine dunkelbraune Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, welche beim Abdampfen blau wird und Berlinerblau hinterläßt. Bildet eine zahlreiche Klasse von Doppelcyanüren.

*Cyankobalt, Kobaltcyanür.* Durch Vermischen einer Auflösung von essigsaurem Kobaltoxid mit Cyanwasserstoffsäure. Bräunlich weißer Niederschlag.

*Cyanquecksilber* (*Hydrargyrum cyanatum*). Formel:  $Cy_2 Hg$ .

1 Aeq. Cyan = 329,91

1 At. Quecksilber = 1265,82

1 At. Cyanquecksilber = 1595,73

*Synonyme.* Quecksilbercyanid, blausaures Quecksilberoxid. (*Hydrargyrum borussicum*, *Cyanetum hydrargyricum*.)

§. 56. *Darstellung.* Wässrige Blausäure wird mit feingepulvertem rothem Quecksilberoxide bis zum Verschwinden alles Geruches nach Blausäure versetzt; die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen vollkommen reine Kristalle dieser Verbindung. Man bedient sich hierzu der, nach der Methode von *Geiger* dargestellten, Blausäure, bringt sie in ein verschließbares Glas, und sucht ihre Verbindung mit Quecksilberoxid durch häufiges Schütteln zu befördern; man hat zu beachten, daß die Verbindung nur dann vor sich geht, wenn die Menge des Wassers hinreicht, um alles Cyanid vollkommen aufzulösen; wenn also die Flüssigkeit nach Blausäure riecht, während noch Quecksilberoxid ungelöst darin vorhanden ist, so muß man Wasser zusetzen. Oder man löst 2 Th. Ferrocyankalium in 15 Th. siedendem Wasser, setzt dieser Auflösung 3 Th. vollkommen trocknes schwefelsaures Quecksilberoxid hinzu, erhält diese Mischung  $\frac{1}{4}$  Stunde im Sieden, filtrirt sie heifs von dem Niederschlage ab, und läßt erkalten, wo Cyanquecksilber kristallisirt. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Concentration eine neue Portion; man kann sie auch ganz zur Trockne abdampfen und durch kochenden Alkohol alles Cyanquecksilber ausziehen. Die ersten Kristalle aus der wässrigen Auflösung werden durch eine neue Kristallisation gereinigt.

*Erklärung.* Nach dem zweiten Verfahren zerlegen sich die 2 Atome Cyankalium des Ferrocyankaliums mit 2 At. schwefelsaurem Quecksilberoxid in Quecksilbercyanid und schwefelsaures Kali, das Eisencyanür scheidet sich hierbei ab.

§. 57. *Eigenschaften.* Das Cyanquecksilber kristallisirt in wasserfreien, farblosen, durchscheinenden, oder durchsichtigen, regelmässigen, 4 oder 6seitigen Säulen, luftbeständig, von ekelhaftem, ätzend metallischem Geschmack; sehr giftig. Löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 8 Th. Wasser, leichter in siedendem; ist in Weingeist ebenfalls löslich.

Das Quecksilberoxid zerlegt alle auflöselichen Cyanmetalle unter Bildung von Metalloxid und Doppelverbindungen von Cyanquecksilber mit andern Cyanmetallen. Beim Kochen von überschüssigem Quecksilberoxid mit Cyanquecksilber löst sich vom ersteren eine große Menge auf (3 At. *Kühn*), die Auflösung giebt abgedampft eine in feinen kurzen Nadeln kristallisirende Verbindung, deren Auflösung auf Pflanzenfarben alkalisch reagirt; sie ist im kalten Wasser leichter löslich als das Cyanid. Die Bildung dieser Materie muß bei der Darstellung des Cyanids mit Sorgfalt vermieden werden, indem man sonst meistens nur eine weisse Salzmasse erhält. Zusatz von Blausäure, bis Geruch bemerkbar, ist das beste Mittel, der Entstehung vorzubeugen. Das dem Quecksilberoxidul entsprechende Quecksilbercyanür ist unbekannt. Wird ein Quecksilberoxidulsalz mit Blausäure oder einem löslichen Cyanmetall zusammengebracht, so scheidet sich augenblicklich metallisches Quecksilber ab, und es bildet sich Quecksilbercyanid.

*Cyansilber*,  $Cy_2 Ag$ . Diese Verbindung scheidet sich beim Vermischen eines löslichen Silbersalzes mit Blausäure, in Gestalt eines blendend weissen, käsigen Niederschlags ab; es wird durch alle Wasserstoffsäuren zer-

legt, sehr schwer durch Mineralsäuren, nur durch kochende concentrirte Salpetersäure wird es unter Zersetzung aufgelöst, erleidet von Auflösungen kausischer fixer Alkalien keine bemerkbare Veränderung, leicht löslich in Ammoniak. In einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silberoxid löslich, und damit eine, durch Wasser zersetzbare, kristallinische Verbindung bildend; geht mit allen alkalischen Cyanmetallen Doppelverbindungen ein.

*Cyanpalladium*,  $Cy_2Pd$ . Die Verwandtschaft des Palladiums zum Cyan übertrifft die aller andern Metalle; es entsteht, wenn Blausäure oder ein lösliches Cyanmetall mit einem Palladiumoxidulsalz vermischt wird, in Gestalt eines hell rehfarbenen Niederschlags, dessen Farbe beim Vorhandenseyn von Kupfer grünlich ist; bildet mit Ammoniak, mit Cyankalium, salpetersaurem Palladiumoxidul Doppelsalze.

*Cyangold*, *Goldcyanid*,  $Cy_6Au_2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung, welche neuerdings zuweilen als Arzneimittel angewendet wurde, wird eine, durch Abdampfen von aller Säure befreite, Lösung von Gold in Königswasser, mit einer frisch bereiteten Lösung von Aetzkali, die man mit Blausäure übersättigt hat, mit der Vorsicht niedergeschlagen, dass eine geringe Menge Goldchlorid im Ueberschusse bleibt. Der gelblich weisse Niederschlag wird ausgewaschen und getrocknet. Ein Ueberschuss des Cyankaliums löst den Niederschlag mit gelbrother Farbe wieder auf; im Fall dies geschehen ist, kann durch Zusatz einer Säure das Goldcyanid wieder abgeschieden werden. Oder man löst 16 Th. Gold in Königswasser in der Wärme auf, setzt eine heisse Auflösung von 24 Th. Cyanquecksilber zu, verdampft zur Trockene und wäscht das gebildete Goldcyanid mit Wasser aus. Das dem Oxidul entsprechende Goldcyanür existirt nicht.

#### *Doppelverbindungen des Cyans mit Metallen.*

Alle im Wasser unlöslichen Cyanmetalle (der schweren Metalle) verbinden sich mit löslichen Cyanmetallen (der Alkalimetalle) zu eigenthümlichen, meistens kristallisirbaren, Doppelverbindungen, deren Verhalten im Allgemeinen den Verbindungen der unlöslichen mit löslichen Schwefelmetallen ähnlich ist. Z. B. Cyangold, Cyanpalladium, Cyansilber, Cyannickel, Cyanzink, Cyankupfer etc. lösen sich mit Leichtigkeit in Cyankalium, Cyannatrium; die Auflösungen sind gelb gefärbt oder farblos und werden durch ätzende oder kohlen saure Alkalien und Chlormetalle nicht verändert oder zersetzt; Säuren schlagen durch Zersetzung des alkalischen Cyanmetalls das unlösliche Cyanmetall daraus nieder. Beim Vermischen der Kalium- oder Natrium-Doppelverbindung mit einem andern Metallsalze, dessen Basis ein schweres Metalloxid ist, geschieht es meistens, dass sich eine neue unlösliche Doppelverbindung bildet, in welcher das Alkalimetall ersetzt ist durch ein Aequivalent des schweren Metalls. Kaliumsilbercyanid  $Cy_2Ag + Cy_2K$  giebt mit essigsäurem Bleioxid  $\bar{A} + PbO$ , Bleisilbercyanid  $Cy_2Ag + Cy_2Pb$  und essigsäures Kali. Die löslichen alkalischen Cyanmetalle bilden mit den unlöslichen Chlor-, Iod- und Brom-Metallen ebenfalls sehr häufig Doppelverbindungen; ähnliche Verbindungen bilden viele lösliche Chlormetalle mit unlöslichen Cyanmetallen.

Ganz eigenthümlich verhalten sich die Doppelverbindungen des Eisencyanürs, Eisen- und Kobalt-Cyanids mit andern Cyanmetallen, und namentlich mit Cyanwasserstoffsäure; die letzteren sind löslich im Wasser, kristallisirbar; sie besitzen einen entschieden sauren Geschmack, die Fähigkeit Pflanzenfarben bleibend zu röthen, die kohlen sauren Salze unter Aufbrausen zu zersetzen und die Alkalien vollkommen zu neutralisiren — Eigenschaften, welche die Blausäure für sich nicht besitzt. In diesen Verbindungen hat die Blausäure gänzlich ihre giftigen Eigenschaften verloren. Das Eisen, was damit verbunden ist, wird durch Alkalien, durch lösliche Schwefelmetalle, durch keins der gewöhnlichen Reagentien angezeigt.

## Constitution der Doppelverbindungen des Cyans mit Eisen.

Wir nehmen an, daß diese Verbindungen ein zusammengesetztes Radikal von derselben procentischen Zusammensetzung, wie das Cyan, enthalten, dessen Atomgewicht aber dreimal so hoch ist, in Verbindung mit 1 Aeq. Eisen, ein Radikal, welches mit 2 Aeq. (4 At.) Wasserstoff sich zu einer zweibasischen Säure vereinigt. Wir nennen das Radikal *Ferrocyan*, die Säure *Ferrocyanwasserstoffsäure*, die Verbindungen des Radikals mit Metallen, welche den niedern Oxidationsstufen entsprechen, *Ferrocyanüre*, die andern *Ferrocyanide*. Das Ferrocyan besteht aus

6 At. Kohlenstoff	}	= 3 Aeq. = 6 Atome Cyan =	989,73
6 At. Stickstoff			339,21
1 At. Eisen			= 339,21
1 At. Ferrocyan			= 1328,94

Das Symbol dieser Verbindung ist Cfy.

Hiernach drückt die Formel Cfy + 4H Ferrocyanwasserstoffsäure.

Cfy + 2K Ferrocyankalium.

Cfy +  $\left. \begin{array}{l} K \\ Ca \\ Ba \\ Sr \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} K \\ K \\ Mg \end{array} \right\}$  Ferrocyanüre mit 2 basischen Metallen.

2 Cfy +  $\left. \begin{array}{l} 3Fe \\ K \end{array} \right\}$  Ferrocyankaliumeisen.

3 Cfy + 2Fe<sub>2</sub> Berlinerblau.

3 Cfy +  $\left. \begin{array}{l} 2Fe_2 \\ Fe_2O_3 \end{array} \right\}$  basisches Berlinerblau.

2 Cfy +  $\left. \begin{array}{l} Fe_2 \\ K \end{array} \right\}$  lösliches Berlinerblau.

2 Cfy +  $\left. \begin{array}{l} 3Zn \\ K \end{array} \right\}$  Ferrocyanzinkkalium.

*Ferrocyanwasserstoffsäure.* Formel: Cfy H<sub>4</sub> + aq.

1 At. Ferrocyan	= 1328,940
2 Aeq. Wasserstoff (4 Atome)	= 24,959
1 At. hypoth. trockn. Säure	= 1353,899
1 At. Wasser	= 112,480
1 At. Ferrocyanwasserstoffsäure	= 1466,379

*Synonyme.* Wasserstoffeisencyanür, Eisenblausäure. Entdeckt von Porrett.

*Darstellung.* Ferrocyanblei oder Ferrocyankupfer wird, im frisch niedergeschlagenen Zustande, durch Schwefelwasserstoffsäure zerlegt, die Flüssigkeit vom gebildeten Schwefelblei abfiltrirt und im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure abgedampft. (*Berzelius.*) — Oder reines Berlinerblau wird mit dem zehnfachen Volumen concentrirter Salzsäure zusammengestellt, und sobald die blaue Farbe verschwunden und der unlösliche Theil gelb oder braun geworden ist, mit concentrirter Salzsäure wohl ausgewaschen, die feuchte Masse auf einem Ziegelstein ausgebreitet, unter eine Glocke mit gebranntem Kalk gebracht, nachdem sie trocken ist, in Weingeist gelöst und diese Auflösung an der Luft verdampft. (*Robiquet.*)

*Eigenschaften.* Weißse, undeutlich kristallinische Masse, oder kleine körnige, zuweilen nadelförmige Kristalle, welche an der Luft sich blau färben, die wässerige Auflösung wird beim Sieden zerlegt in Blausäure und einen weissen, sich an der Luft blau färbenden Niederschlag; ihr chemisches Verhalten ist oben erwähnt worden. Das hypothetische Radikal dieser Säure ist (wahrscheinlich) nicht isolirbar.

*Ferrocyanammonium, Ferrocyanwasserstoffsäures Ammoniak, eisenblausäures Ammoniak,* Cfy + 2N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> + 3aq. *Darstellung:* Ferrocyan-

blei wird mit kohlenurem Ammoniak erwärmt, das gebildete kohlenure Bleioxid abfiltrirt und die Flüssigkeit zur Kristallisation abgedampft. *Eigenschaften.* Dieses Salz ist isomorph mit dem Ferrocyankalium. Die Kristalle sind weifs oder gelblichweifs, durchsichtig, luftbeständig, leichtlöslich in kaltem, zersetzbar in Cyanammonium und Eisencyanür in siedendem Wasser, unlöslich in Alkohol. Bildet mit Salmiak ein Doppelsalz, welches durch Kochen einer Auflösung von gleichen Theilen Ferrocyankalium und Salmiak in 6 Th. Wasser, nach der Trennung vom abgeschiedenen Eisencyanür, nach dem Erkalten in grossen citrongelben, spröden und luftbeständigen Kristallen anschieft; enthält gleiche Atomgewichte Ferrocyanammonium, Salmiak und 3 At. Wasser. (*Bunsen.*)

*Ferrocyanwasserstoffsäure und Metallooxide.*

Beim Zusammenbringen der Ferrocyanwasserstoffsäure mit Metalloxi- den wird ihr Wasserstoff von dem Sauerstoff des Oxids zu Wasser reducirt, es entsteht eine Verbindung des Metalls mit dem Radikal der Säure; da nun 1 At. dieser Säure 4 At. Wasserstoff enthält, so folgt daraus von selbst, dafs sie 2 At. der zahlreichsten Klasse von Oxiden aufnimmt, von denen 1 At. Oxid 1 At. Sauerstoff enthält; wir nennen sie *Ferrocyanüre* oder *Ferrocyanide*.

Die Ferrocyanide werden ohne Ausnahme durch die Rothglühitze bei Abschlufs der Luft zerlegt, diejenigen, welche ein Alkalimetal enthalten, in das Cyanür dieses Metalls und in eine Verbindung von Kohlenstoff mit Eisen, unter Entwicklung von Stickgas; alle andern in Kohlenmetalle und Metalle, mit oder ohne Entwicklung von Cyangas. Alle löslichen Ferrocyanüre werden durch Kochen mit Quecksilberoxid in Quecksilbercyanid, freies Alkali und Eisenoxidcyanür zerlegt. Bei Gegenwart der Luft calcinirt verwandeln sich die Ferrocyanide des Kaliums und Natriums in cyansure Alkalien und in Eisenoxidoxidul oder Kohleneisen.

Diese Verbindungen enthalten meistens eine gewisse Menge Kristallwasser, was sie beim Erhitzen verlieren. Ferrocyan-Zink, -Kupfer, -Quecksilber verbinden sich mit Ammoniak zu besonderen, meistens kristallinischen Doppelverbindungen. (*Bunsen.*)

Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, lösen sich die meisten Ferrocyanverbindungen ohne Zersetzung auf, oder sie vereinigen sich damit, indem sie ihre Farbe verlieren, zu salzartigen Verbindungen, in denen das Ferrocyanid die Rolle einer Basis spielt. Durch Salpetersäure werden sie zersetzt, manche unter Entwicklung von Cyangas und Bildung von Ferridcyanmetallen.

Werden die im Wasser löslichen Ferrocyanüre mit andern verdünnten Säuren zum Sieden erhitzt, so wird die Ferrocyanwasserstoffsäure abgeschieden; sie zerfällt bei dieser Temperatur in Blausäure, welche entweicht, und in weisses kaliumhaltiges Eisencyanür, was an der Luft Sauerstoff absorbirt und blau wird.

*Ferrocyankalium. (Kalium ferrocyanatum.)*

Formel:  $Cfy + 2K + 3aq.$

1 Aeq. Ferrocyan	= 1328,94
2 At. Kalium	= 979,83
<hr/>	
1 At. Ferrocyankalium	= 2308,77
3 At. Wasser	= 337,44
<hr/>	
1 At. krist. Salz	= 2646,21

*Synonyme.* Kaliumeisencyanür, Cyaneisenkalium, Eisencyankalium, Blutlaugensalz, blausaures Eisenoxidulkali (Kali ferrohdrocyanicum).

§. 58. *Darstellung.* Diese Verbindung kommt sehr rein im Handel vor und wird im Grossen durch glühendes Schmelzen stickstoffhaltiger Substanzen (Horn, Klauen, getrockne-

tem Blut) mit 2 bis 3 Theilen kohlen-saurem Kali, in eisernen Gefäßen, Auslaugen der wohlgeflossenen und erkalteten Masse mit kochendem Wasser, und Kristallisation dargestellt. Im Kleinen erhält man sie durch Kochen von Berlinerblau mit kohlen-saurem Kali.

Beim Schmelzen von Kohle und stickstoffhaltigen Materien mit kohlen-saurem Kali in der Rothglühhitze wird das Kali durch die Kohle reducirt zu Kalium, durch dessen Wirkung auf die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen Cyankalium als das Hauptprodukt gebildet wird. Die glühend geflossene Masse enthält keine Spur Ferrocyankalium, sie enthält aber, in Gestalt eines schwarzen Schlammes, eine große Menge theils feinertheiltes metallisches, theils Kohleneisen. Wird die Masse mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lauge abgedampft, so erhält man kein Ferrocyankalium, wird sie aber bei Zutritt der Luft mit Wasser übergossen und einige Stunden gelind erwärmt, so wird Sauerstoff aus der Luft mit großer Schnelligkeit absorbiert und eine gelbe Auflösung gebildet, welche reichlich Ferrocyankalium enthält. Eine Auflösung von reinem Cyankalium löst nemlich bei Gegenwart von Sauerstoff und metallischem Eisen unter Bildung von Kaliumoxid das metallische Eisen auf; das Kalium des Cyankaliums giebt also hierbei, indem es sich in Oxid verwandelt, das mit ihm verbundene Cyan an das Eisen ab, wodurch dieses zu Eisencyanür und dadurch fähig wird, sich mit dem übrigen Cyankalium zu Ferrocyankalium zu verbinden. Bei Abschlufs der Luft löst sich das metallische Eisen unter Wasserstoffgasentwicklung auf.

Die rohe geschmolzene Masse enthält eine große Menge freies Kali, welches mit Cyankalium in Auflösung beim Sieden derselben eine Zersetzung des letzteren in ameisen-saures Kali und Ammoniak veranlaßt; Wird die thierische Materie in offenen Gefäßen mit Kali geschmolzen, so verbrennt ein Theil des gebildeten Cyankaliums zu cyansaurem Kali, was beim Sieden seiner Auflösung ebenfalls zerlegt wird in Ammoniak und doppelt kohlen-saures Kali. Die Menge des gebildeten Ammoniaks steht in genauem Verhältnifs zu dem Verlust an Cyankalium, den man in dieser Operation erleidet.

Am besten ist es, die Auflösung der rohen Masse (Blutlauge) mit Zusatz von metallischem Eisen gelinde zu erwärmen, oder ein Drittel dem Volum oder Gewichte nach mit schwefelsaurem Eisenoxidul vollkommen zu fällen, den erhaltenen Brei mit den andern zwei Drittel zu mischen und zum Kochen zu bringen. Hierbei erhält man schwefelsaures Kali und alles Cyankalium ist ohne Verlust in Ferrocyankalium verwandelt. Die Lauge läßt sich ohne Zersetzung abdampfen und durch Kristallisation kann schwefelsaures Kali von Ferrocyankalium leicht geschieden werden. Die rohe Blutlauge enthält meistens noch Schwefelcyankalium, Schwefelkalium, ameisen-saures und kohlen-saures Kali, welche in der Mutterlauge zurückbleiben.

§. 59. *Eigenschaften.* Kristallisirt in großen, an den Endkanten und Ecken abgestumpften, quadratischen kurzen Säulen, oder Tafeln, deren Kernform ein Quadratoctaeder ist, von rein citrongelber Farbe, von 1,832 spec. Gewicht, hat einen bitterlich süßen, hintennach salzigen Geschmack, ist luftbeständig, verliert bei 100° 12,82 p. c. (= 3 At.) Wasser und wird weiß; löst sich in 4 Th. kaltem, in seinem doppelten Gewicht siedendem Wasser; unlöslich in Weingeist, durch den es aus seiner wäßrigen Auflösung in glänzenden gelblichen Blättchen gefällt wird. Wird durch Salpetersäure unter Entwicklung von Cyangas, und durch Chlor in Ferridcyankalium zersetzt. Durch Glühhitze wird es zersetzt in Kohlen-

eisen und Cyankalium, bei Zutritt der Luft calcinirt verwandelt sich das Cyankalium in cyansaures Kali. Das Ferrocyankalium bildet mit andern Ferrocyanüren Doppelverbindungen; es dient als Reagens auf Eisenoxid in seinen Salzen. Bei dieser Anwendung ist zu beachten, dafs die Auflösung des Eisenoxidsalzes nie alkalisch reagiren darf, indem alle Flüssigkeiten, welche Eisenoxid neben freiem Ammoniak enthalten, durch Ferrocyan-eisen nicht niedergeschlagen werden.

*Anwendung.* Zur Darstellung der Blausäure und des Cyanquecksilbers, Berlinerblau's etc. Wirkt in grofsen Dosen genommen purgirend, nicht giftig.

*Ferrocyanatrium, Cyaneisennatrium, Natriumeisencyanür, Cfy + 2Na + 12aq.* *Darstellung:* Aus Berlinerblau durch Kochen mit kohlen-saurem Natron. *Eigenschaften:* Kristallisirt in gelben, vierseitigen, mit zwei Flächen zugespitzten Säulen, an der Luft verwitternd, enthält 59 p. c. (12 At.) Kristallwasser, in  $4\frac{1}{2}$  Th. kaltem Wasser, nicht in Weingeist löslich.

*Ferrocyanbarium, Cfy + Ba<sub>2</sub>.* *Darstellung:* Durch Digestion von Berlinerblau mit Barytwasser. Aus der kochendheifsen Auflösung setzt sich dieses Salz in kleinen rhomboidalen Prismen von gelber Farbe ab; ist in 100 Th. kochendem, in 1920 Th. kaltem Wasser löslich, verliert bei 40° 16,58 p. c., in höherer Temperatur 18 p. c. Wasser (6 At.), löst sich in concentrirter Schwefelsäure.

*Ferrocyan-eisen, Cfy, Fe<sub>2</sub>;* unbekannt. (Siehe die Doppelverbindungen des Ferrocyankaliums.)

*Ferrocyanblei, Cfy, Pb<sub>2</sub>.* *Darstellung:* Durch Vermischen eines löslichen Bleisalzes mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Weifser Niederschlag, mit einem Stich ins Gelbliche; nach dem Trocknen wasserfrei.

*Ferrocyanzink, Cfy, Zn<sub>2</sub>.* Durch Vermischen von einer Auflösung eines löslichen Zinksalzes mit Ferrocyanwasserstoffsäure. Weifser Niederschlag.

*Ferrocyankupfer, Cfy, Cu<sub>2</sub>.* *Darstellung:* Durch Vermischen von einem löslichen Kupferoxidsalz mit Ferrocyankalium. *Eigenschaften:* Schön rothbrauner, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag,  $\frac{1}{60000}$  Kupferoxid kann in einer Flüssigkeit durch Ferrocyankalium durch die entstehende rothbraune Farbe noch erkannt werden.

*Ferrocyanquecksilber, Cfy, Hg<sub>2</sub>.* Beim Vermischen einer Quecksilberoxid- oder Oxidulauflösung mit Ferrocyankalium entsteht ein weifser Niederschlag, der sich von selbst, noch schneller beim Erwärmen, bei Oxidulsalzen, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, in Cyanquecksilber, was sich auflöst, und in Eisencyanür zersetzt, welches letztere ungelöst zurückbleibt.

*Silbersalze* werden durch Ferrocyankalium weifs, *Zink- und Wis-muthsalze* ebenfalls weifs, *Nickelsalze* grünlichweifs, *Kobaltoxidulsalze* grünlich gefällt, durch Aufnahme von Wasser wird dieser Niederschlag grauroth, *Manganoxidulsalze* geben einen weifsen Niederschlag, später pürsichblüthroth werdend.

**Ferrocyanid-Eisen. Formel: 3 Cfy + 2 Fe<sub>2</sub>**

3 At. Ferrocyan	= 3986,82
4 At. Eisen	= 1356,84

---

1 At. hypoth. trocknes Berlinerblau = 5343,66

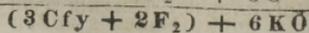
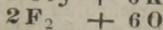
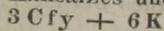
*Synonyme.* Berlinerblau, Pariserblau, blausaures Eisenoxidul, Eisencyanür-cyanid. (Coeruleum Berolinense, Ferrum hydrocyanicum oxydulatum.)

Entdeckt von *Diesbach* in Berlin. — Entsteht, wenn Eisenoxidsalze mit löslichen Ferrocyanmetallen zusammengebracht werden; in ihrer Farbe ähnliche, aber in der Zusammensetzung verschiedene Verbindungen, die ebenfalls mit dem Namen *Berlinerblau* bezeichnet werden, erhält man durch Fällung von Ferridcyankalium mit einem Eisenoxidulsalz, Zusatz von einer Säure, und Aussetzen des Niederschlags an die Luft bis er blau geworden ist.

**§. 60. Darstellung.** Durch Fällung einer Auflösung von Eisenchlorid oder salpetersaurem Eisenoxid mit Ferrocyanalkalium, wobei ein Ueberschufs des letzteren zu vermeiden ist. Oder 6 Theile Eisenvitriol und 6 Th. Ferrocyanalkalium werden jedes für sich in 15 Th. Wasser gelöst und miteinander gemischt, sodann unter beständiger Bewegung 1 Th. concentrirte Schwefelsäure und 24 Th. rauchende Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden gießt man nun zu dieser Mischung in kleinen Portionen eine klare Auflösung von 1 Th. Bleichkalk (unterchlorigsuren Kalk mit Chlorcalcium) in 80 Th. Wasser. Man hat zu beachten, dafs der Zusatz von Bleichkalklösung augenblicklich unterbrochen werden mufs, sobald sich unter Aufbrausen Chlorgas entwickelt. Nach einigen Stunden Ruhe wird der erhaltene Niederschlag vollkommen ausgewaschen (*Hochstätter*) und entweder in gewöhnlicher oder in höherer Temperatur getrocknet. Oder man erhitzt den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Salpetersäure, bis dafs er tief dunkelblau geworden ist. Giebt das schönste Produkt.

**§. 61. Eigenschaften.** Bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet ist das Berlinerblau eine dunkel sammtblaue, leichte, poröse, bei hoher Temperatur getrocknet hingegen eine dunkel kupferrothe, im Strich blaue Masse, geschmacklos, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, nicht giftig. Die im Handel vorkommende Malerfarbe enthält wechselnde Mengen zugesetzter Erden. Beim Erhitzen in verschlossenen Gefäfsen entwickelt es Wasser, blausaures und kohlen-saures Ammoniak, es bleibt Kohleneisen; an der Luft läfst es sich mit einem glühenden Körper entzünden und verglimmt zu Eisenoxid; durch rauchende Salpetersäure wird es zersetzt, concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit zu einer weifsen kleisterartigen Masse. Concentrirte Salzsäure entzieht ihm Eisenoxid und hinterläfst Ferrocyanwasserstoffsäure; wird durch Schwefelwasserstoffsäure weifs, an der Luft wieder blau, ähnlich wirken darauf metallisches Eisen und Zink. Durch Quecksilberoxid wird es zerlegt in Cyanquecksilber und in ein unlösliches Gemenge von Eisenoxid mit Eisencyanür; durch Alkalien in lösliche Ferrocyanmetalle und in Eisenoxid.

In Beziehung auf die Zusammensetzung dieser Verbindung weifs man mit Gewifsheit, dafs sie von den übrigen Ferrocyanverbindungen verschieden ist. Es enthält Wasserstoff und Sauerstoff, die sich ohne Zersetzung der Verbindung nicht abscheiden lassen, so dafs man es mithin als eine Verbindung von Ferrocyanwasserstoffsäure mit Eisenoxid, die sich ohne Reduction mit einander vereinigt haben, betrachten mufs. Nach den Versuchen von *Berzelius* verhält sich das Gewicht des Eisens in der Ferrocyanwasserstoffsäure zu dem des Oxiduls wie 3 : 4, woraus hervorgeht, dafs sich bei seiner Bildung 3 At. Ferrocyanalkalium mit 2 At. Eisenoxid zerlegt haben in 6 At. eines Kalisalzes und in Berlinerblau.



Durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird das Berlinerblau unter Cyanentwicklung weiß; im Dunkeln durch Sauerstoffaufnahme wieder blau (*Chevreul*). Die Farbenänderung im Lichte von Zeugen, die mit Berlinerblau gefärbt sind, beruht auf dieser eigenthümlichen Zersetzung; bei dem Wiederblauwerden des weiß gewordenen Berlinerblau's entsteht sogenanntes basisches Berlinerblau.

*Ferrocyanüre mit zwei basischen Metallen.*

Wenn man concentrirte Auflösungen von Baryt-, Strontian-, Kalk-, Bittererde-, Eisenoxidul-, Manganoxidul-, Kupferoxid-Salzen etc. in eine Auflösung von Ferrocyankalium gießt, so entstehen weiße häufige, meistens kristallinische Niederschläge, welche Verbindungen sind, in denen 1 At. Kalium ersetzt ist durch 1 At. eines andern Metalls. Chlorcalcium giebt mit Ferrocyanalkium z. B. Chlorkalium und Ferrocyanalkium-Calcium  $Cl_2, Ca + Cfy + 2K = Cl_2K + Cfy + K, Ca$ .

Die Doppelcyanüre, welche Alkalimetalle enthalten, sind meistens, wiewohl schwer, löslich im Wasser, sie enthalten eine gewisse Menge Kristallwasser; wenn sie getrocknet einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, so vergleichen sie mit einer lebhaften Feuererscheinung, es bildet sich hierbei cyansaures Kali. (*Campbell*.)

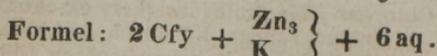
*Ferrocyanatiumeisen*,  $2Cfy + \frac{K}{3Fe}$  } Diese Verbindung erhält man in Gestalt eines bläulich weißen Niederschlags, wenn eine Eisenoxidulauflösung in eine Lösung von Ferrocyanalkium gegossen wird. Durch Behandlung mit Chlor oder Salpetersäure werden von 3 At. dieser Verbindung 3 At. Kalium und 1 At. Eisen hinweggenommen oder oxidirt, es bleibt Berlinerblau. Der Niederschlag wird an der Luft unter Absorption von Sauerstoff blau. Beim Auswaschen löst sich Ferrocyanalkium auf, und wenn alle lösliche Salze entfernt sind, so bleibt die folgende Verbindung.

*Basisches Ferrocyanid des Eisens.* Bei fortgesetztem Waschen der blau gewordenen vorhergehenden Verbindung löst sie sich vollständig im Wasser, ohne Eisenoxid zurückzulassen, zu einer schön dunkelblauen Flüssigkeit auf, welche ohne Zersetzung wieder eingetrocknet werden kann. Zusatz von Salzen bewirkt eine Trennung der aufgelösten Verbindung, der Niederschlag ist in reinem Wasser wieder löslich, die wässrige Lösung wird durch Weingeist nicht gefällt. Zwei Atome Ferrocyanalkiumeisen enthalten 1 At. Ferrocyanalkium und 3 At. Ferrocyaneisen  $3Cfy + 6Fe$ . Von den 6 Atomen Eisen verwandeln sich 2 At. durch Aufnahme von 3 At. Sauerstoff in Oxid. Das Ferrocyanalkium löst sich auf, so daß mithin die blau gewordene lösliche Verbindung durch die Formel  $3Cfy + \frac{2Fe_2}{Fe_2O_3}$  ausgedrückt werden muß, was einer Verbindung von 1 At. Berlinerblau mit 1 At. Eisenoxid entspricht. Bei Gegenwart einer starken Säure wird die Bildung dieses löslichen Salzes verhindert, das Eisenoxid verbindet sich damit, es bleibt Berlinerblau.

*Ferrocyanatium-Ferrocyanideisen.* Der blaue Niederschlag, welcher durch Fällung eines Eisenoxidsalzes mit Ferrocyanalkium entsteht, enthält stets, wenn das Eisensalz im Ueberschuß vorhanden ist, wechselnde Mengen von Ferrocyanalkium, welches letztere durch anhaltendes Waschen mit Wasser nach und nach, aber schwierig ganz vollständig entfernt werden kann, was den nie fehlenden Kaliumgehalt in dem käuflichen Berlinerblau erklärt; er wechselt von 2 bis 9 p. c. Ist bei dieser Fällung nicht das Eisenoxidsalz, sondern das Ferrocyanalkium im Ueberschuß, so ist der Niederschlag ebenfalls blau und ein Gemenge von Berlinerblau mit einer Verbindung von gleichen Atomgewichten Berlinerblau mit Ferrocyanalkium  $2Cfy + \frac{Fe_2}{K}$  } ; die letztere löst sich beim Waschen zu einer tief blauen Flüssigkeit auf, welche ebenfalls ohne Zersetzung abgedampft und in Gestalt einer dunkelblauen glänzenden Masse erhalten

werden kann. Durch Zusatz von Salzen, zu ihrer Auflösung im Wasser, wird sie gefällt, ohne hierdurch ihre Auflöslichkeit in reinem Wasser zu verlieren; durch ihre Fällbarkeit mittelst Alkohol unterscheidet sie sich von dem löslichen basischen Berlinerblau.

### Ferrocyankalium - Ferrocyanzink.



*Synonyme.* Zinkeisencyanür, blausaures Eisenoxidulzinkoxid. (*Zincum ferrohdrocyanicum.*)

*Mosander* zeigte zuerst, dafs der Niederschlag, den man aus Zinkoxidsalzen mit Ferrocyankalium erhält, nicht reines Ferrocyanzink, sondern eine Doppelverbindung desselben mit Ferrocyankalium ist.

§. 62. *Darstellung.* Die Auflösung eines eisenfreien Zinkoxidsalzes wird mit einer Lösung von Ferrocyankalium niedergeschlagen, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet.

§. 63. *Eigenschaften.* Weifses, geschmackloses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver; enthält 1 At. Ferrocyankalium, 3 Atome Ferrocyanzink und 12 Atome Wasser.

Eine bläuliche Farbe zeigt eine Beimischung von Berlinerblau an. — Wird als Arzneimittel angewendet.

### Ferridcyan. Formel: 2Cfy.

Durch Behandlung einer Auflösung von Ferrocyanallium mit Chlor wird aus dieser Kaliumverbindung eine neue gebildet, deren Radikal doppelt so viel Cyan und Eisen enthält als das Ferrocyan. Wir nennen es *Ferridcyan*; es verbindet sich mit 3 Aeq. (6 At.) Wasserstoff zu einer dreibasischen Säure. Alle Verbindungen des Ferridcyans sind entdeckt und analysirt von *L. Gmelin*.

### Ferridcyanwasserstoffsäure. Formel: 2Cfy + 6H.

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 Aeq. Wasserstoff	= 37,43
<hr/>	<hr/>
1 Aeq. Ferridcyanwasserstoffsäure	= 2695,31

*Darstellung.* Ferridcyanblei wird feucht mittelst Schwefelwasserstoffsäure oder vorsichtig zugesetzter verdünnter Schwefelsäure zersetzt; nach der Filtration hat man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche bei behutsamem Abdampfen bräunliche Kristalle von säuerlich herbem Geschmack absetzt; in der Wärme abgedampft bleibt ein dunkelbraunes Pulver ungelöst, die Auflösung zersetzt sich leicht nach einiger Zeit, schneller in der Wärme; es scheidet sich hierbei ein blaues kristallinisches Pulver ab.

### Ferridcyanwasserstoffsäure und Metalloide.

Die Ferridcyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit Metalloxiden zu Ferridcyanmetallen, von denen die Verbindungen mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden, sowie die dem Eisenoxid entsprechende Verbindung im Wasser löslich sind; die übrigen sind im Wasser nicht löslich; die letzteren werden dargestellt durch gegenseitige Zersetzung eines löslichen Ferridcyanmetalls mit den entsprechenden Metallsalzen.

**Ferridcyankalium.** Formel:  $2\text{Cfy} + 3\text{K}$ .

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 At. Kalium	= 1469,76
1 At. Ferridcyankalium	= 4127,64

Entdeckt von *L. Gmelin*. Durch eine Auflösung von Ferrocyankalium leitet man so lange Chlorgas, bis die Flüssigkeit Eisenoxidsalze nicht mehr blau fällt; man dampft ab und reinigt die durch Abkühlen erhaltenen Kristalle durch neue Kristallisationen vom beigemischten Chlorkalium.

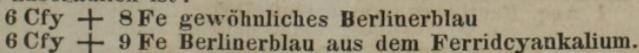
*Erklärung.* 2 At. Ferrocyankalium  $2\text{Cfy} + 4\text{K}$  zerlegen sich mit 1 Aeq. Chlor in 1 Aeq. Ferridcyankalium  $2\text{Cfy} + 3\text{K}$  und in Chlorkalium  $\text{Cl}_2, \text{K}$ .

*Eigenschaften.* Morgenrothe, durchsichtige, glänzende, wasserfreie, gerade rhombische, luftbeständige Säulen, in 3,8 kaltem in heissem Wasser löslich; die Kristalle verbrennen in einer Lichtflamme mit lebhaftem Funkenprühen; bei Abschluss der Luft erhitzt entweicht Cyan und Stickgas, es bleibt Kohlenstoffeisen und Ferrocyankalium. Die wässrige Auflösung wird durch Chlor und Schwefelwasserstoffsäure zersetzt, bei letzterer unter Fällung von Schwefel und Eisencyanür und Bildung von Ferrocyankalium und Blausäure; sie ist eins der empfindlichsten Reagentien auf Eisenoxidul, mit welchem sie einen dem Berlinerblau ähnlichen Niederschlag bildet; Eisenoxidsalze werden davon nicht gefällt.

**Ferridcyaneisen.** Formel:  $2\text{Cfy}, 3\text{Fe}$ .

1 Aeq. Ferridcyan	= 2657,88
3 At. Eisen	= 1017,63
1 At. Ferridcyaneisen	= 3675,51

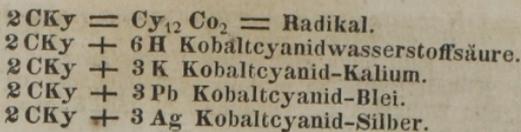
Diese Verbindung kommt ebenfalls im Handel als Berlinerblau vor, sie ist aber etwas heller von Farbe, und unterscheidet sich vorzüglich durch ihre Zusammensetzung von dem gewöhnlichen Berlinerblau. Man erhält diese Verbindung durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxidul mit Ferridcyankalium, oder mit einer Mischung von Ferrocyankalium mit unterchlorigsaurem Natron, welcher man eine gewisse Quantität Salzsäure zugesetzt hat. In dieser Sorte von Berlinerblau sind die drei Atome Kalium des Ferridcyankaliums vertreten durch 3 At. Eisen. Bei gleichem Cyangehalt verhält sich das Eisen in dem Ferridcyaneisen zu dem in dem gewöhnlichen Berlinerblau wie 14:15, was durch nachstehende Formeln anschaulich ist:



Das unter dem Namen *Turnbull's Blau* im Handel vorkommende, ausgezeichnet schöne, Berlinerblau ist Ferridcyaneisen; es wird leicht durch sein Verhalten gegen Ferrocyankalium erkannt, mit dem es sich beim Kochen zerlegt in Ferridcyankalium, was sich auflöst, und in einen grauen unlöslichen Rückstand von Ferrocyaneisen mit Ferrocyankalium. (*Campbell*.)

**Kobaltcyanidverbindungen.**

Von *L. Gmelin* entdeckt. Die dem Kobaltoxid,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , proportionale Cyanverbindung ist bis jetzt nicht dargestellt worden; mit 3 Aeq. Blausäure vereinigt bildet sie die Kobaltcyanidwasserstoffsäure, analog in ihrer Zusammensetzung der Ferridcyanwasserstoffsäure. Diese Säure besteht im wasserfreien Zustande aus 12 At. = 6 Aeq. Cyan, 2 At. Kobalt und 6 At. Wasserstoff, sie ist eine dreibasische Säure. Wir bezeichnen 1 At. ihres Radikals mit  $2\text{CKy}$ ; seine Verbindungen sind folgende:

*Kobaltcyanidwasserstoffsäure.*

Formel:  $\text{Cy}_{12}\text{Co}_2\text{H}_6 = 2\text{CKy} + 6\text{H}$ . *Darstellung*: Man zersetzt Kobaltcyanidblei durch Schwefelwasserstoffsäure, filtrirt die klare Flüssigkeit vom Schwefelblei ab und dampft bis zur Kristallisation ein. *Eigenschaften*: Farblose fasrige Kristalle, von stark saurem Geschmack, zerfließlich in feuchter Luft, sehr löslich im Wasser, die Auflösung zerlegt die kohlen-sauren Salze unter Aufbrausen, sie kann ohne Veränderung zum Sieden erhitzt und abgedampft werden; die Kristalle verlieren in höherer Temperatur Wasser, sodann Blausäure; es bleibt ein blauer Rückstand, der beim Glühen zu Oxid verglimmt. (*Zwenger*.)

*Kobaltcyanidkalium.*

Formel:  $\text{Cy}_{12}\text{Co}_2 + 3\text{K} = 2\text{CKy} + 3\text{K}$ . Von *L. Gmelin* entdeckt. *Darstellung*: Kohlen-saures oder reines Kobaltoxidul ( $\text{Co} + \text{O}$ ) oder Kobaltcyanür wird mit Kalilauge, die man mit einem Ueberschuß von Blausäure versetzt hat, gelinde bis zur vollständigen Auflösung erwärmt, die Auflösung zur Kristallisation eingedampft und die gebildeten rothgelben Kristalle durch neue Kristallisationen gereinigt. *Eigenschaften*: Kristallisirt in beinahe farblosen oder schwach gelblichen, geschobenen 4seitigen Säulen von der Form des Ferridcyan-kaliums; sie sind wasserfrei, schmelzbar zu einer grünen Flüssigkeit. Löst sich in heißem Wasser leichter wie in kaltem; die Auflösung ist farblos, ohne Wirkung auf die Pflanzenfarben, unzersetzbar durch Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, sie fällt nicht die Eisenoxidsalze und giebt mit Kobaltoxidulsalzen einen rosenrothen Niederschlag.

*Kobaltcyanidblei.*

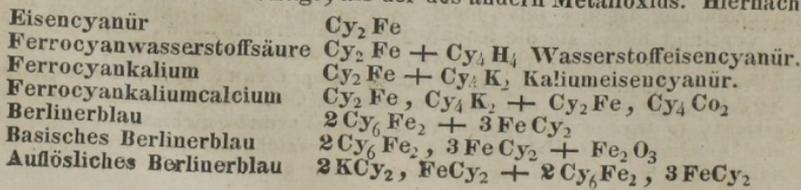
Durch Fällung von Kobaltcyanidkalium mit neutralem essigsäurem Kali entsteht ein unbedeutender weißer Niederschlag. Bei Zusatz von Ammoniak erfolgt vollständige Fällung. Weißer pulveriger Niederschlag.

*Kobaltcyanidsilber.*

*Darstellung*: Durch Vermischen von salpetersäurem Silberoxid mit Kobaltcyanidkalium. *Eigenschaften*: Weißer kristallinischer Niederschlag, löslich in Ammoniak, in der Wärme damit eine in farblosen durchsichtigen Säulen kristallisirende Doppelverbindung bildend.

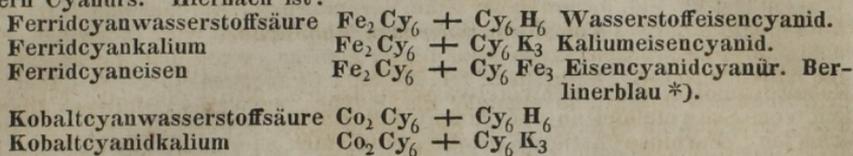
*Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Berzelius.*

Nach *Berzelius* bilden die Cyanide Doppelverbindungen untereinander, ähnlich den Doppelsalzen, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden; in diesen Verbindungen ist 1 Atom Eisencyanür vereinigt mit 2 At. einer andern Cyanverbindung, in der Art also, daß wenn man sich die Metalle darin mit Sauerstoff verbunden denkt, daß der Sauerstoff des Eisenoxiduls halb so viel beträgt, als der des andern Metalloxds. Hiernach ist:



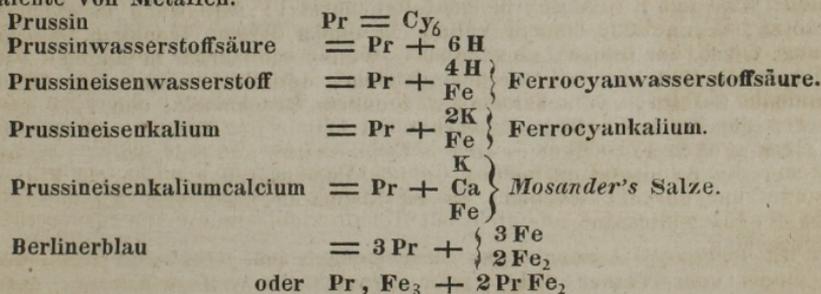
*Ferridcyan- und Kobaltcyanid-Verbindungen nach Berzelius.*

Diese Verbindungen sind nach *Berzelius Doppelcyanide*, worin 1 At. Eisencyanid, oder Kobaltcyanid in seiner Zusammensetzung proportional mit dem Eisenoxid und Kobaltoxid, vereinigt ist mit 3 Atomen eines andern Cyanürs. Hiernach ist:



*Constitution der Ferrocyanverbindungen nach Graham.*

Die Ferrocyanverbindungen enthalten eine eigenthümliche Säure, deren Atomgewicht das Dreifache beträgt von dem der Cyanwasserstoffsäure; sie enthält 6 At. Cyan, welche ein Radikal, *Prussine*, bilden in Verbindung mit 6 At. Wasserstoff; diese Säure ist hiernach die der Cyanursäure correspondirende dreibasische Wasserstoffverbindung; bei ihrer Verbindung mit Metalloxiden werden die 6 At. Wasserstoff vertreten durch ihre Aequivalente von Metallen.



Diese Ansicht über die Constitution der Ferrocyanverbindungen würde den Vorzug vor jeder andern haben, wenn sie erklären würde, woher es kommt, dafs das Eisen in dem Ferrocyankalium z. B. nicht ersetzbar ist durch andere Metalle, was der Fall seyn müfste, wenn es als basisches Element darin vorhanden wäre; auf dem gegenwärtigen Standpunkt unserer Kenntnisse über die Doppelsalze scheint sie nichtsdestoweniger zulässiger zu seyn, als die Ansicht von *Berzelius*.

*Cyanchlorid.*

Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Chlor, von gleicher procentischer Zusammensetzung; die eine ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von *Gay-Lussac*, die andere ist fest und kristallinisch und von *Serullas* entdeckt worden.

*Gasförmiges Cyanchlorid.* Entsteht, wenn Chlorgas in wässrige Blausäure geleitet oder wenn Chlorgas mit befeuchtetem Quecksilbercyanid im Dunkeln zusammengebracht wird, oder wenn man Mellon in trockenem Chlorgas erhitzt. Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von unerträglich durchdringendem Geruch, reizt die Augen heftig zu Thränen, wird bei  $-18^\circ C.$  fest und in langen eisartigen Nadeln kri-

\*) Wenn es sich auch nicht bestätigen sollte, dafs die angenommene, von *Berzelius* abweichende Ansicht der wahren Constitution dieser Salze entspricht, so wird eine Vereinfachung dieser Formeln nichtsdestoweniger als eine Aenderung betrachtet werden können, welche für das Verstehen, und namentlich für den Vortrag, einigen Nutzen gewährt.

stallirbar, die bei  $-15^{\circ}$  schmelzen und bei  $-12^{\circ}$  sieden, bei  $+20^{\circ}$  bleibt es bei einem Druck von 4 Atmosphären flüssig. Wird diese Flüssigkeit sich selbst in zugeschmolzenen Röhren überlassen, so setzen sich ihre Bestandtheile zu festem kristallinischem Chlorcyan um, und es bilden sich darin regelmäßige Kristalle der folgenden Verbindung (*Persoz*): 1 Vol. Wasser löst 25 Vol. dieses Gases ohne Veränderung, Alkohol sein 100- und Aether sein 50faches Vol. Von alkalischen Metalloxiden wird es zerlegt, Eisenoxidsalze werden davon dunkelgrün gefärbt, wenn man der Mischung ein Alkali zusetzt. Setzt man befeuchtetes Cyanquecksilber mit Chlorgas dem Sonnenlicht aus, so entsteht ein gelbes, schweres, ölarartiges Liquidum, unlöslich im Wasser, von dem Geruch des gasförmigen Chlorcyans; derselbe Körper scheint durch die Einwirkung des Chlors auf knallsaures Silberoxid zu entstehen. Löst man ihn in Alkohol und vermischt die Auflösung mit Wasser, so schlägt sich eine kampherartige kristallinische Materie nieder. Durch Aussetzen eines Gemenges von feuchtem Chlorgas und Chlorcyangas an das Sonnenlicht, scheinen noch zwei feste Verbindungen zu entstehen. (*Serullas*.) Die wahrscheinliche Formel dieser Verbindung ist  $Cy_2 Cl_2$ .

*Festes Chlorcyan*, entdeckt von *Serullas*. Es entsteht, wenn trocknes Chlorgas mit wasserfreier Cyanwasserstoffsäure zusammengebracht und dem Sonnenlicht ausgesetzt wird; es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und festes Chlorcyan, was sich in Kristallen ansetzt; man kann es ebenfalls erhalten, wenn Schwefelcyanalkalium in einem Strome trocknen Chlorgas erhitzt wird. Im reinen Zustande ist es weiß, sublimirbar in langen durchscheinenden Nadeln, von durchdringendem, den Excrementen der Mäuse ähnlichen Geruch, von scharfem, stechendem Geschmack, von 1,32 spec. Gew., schmilzt bei  $140^{\circ}$ , sublimirbar bei  $190^{\circ}$ . Bei Digestion mit Wasser in gelinder Wärme zerlegt es sich in Cyanursäure und Salzsäure, von dieser Zersetzung ausgehend muß seine Zusammensetzung durch die Formel  $Cy_6 Cl_6$  ausgedrückt werden; es ist löslich in absolutem Alkohol und Aether ohne Zersetzung.

Mit trockenem Ammoniakgas zusammengebracht verbinden sich beide zu einem vom Wasser nicht weiter zersetzbaaren weißen Körper, unter Bildung von Salmiak; seine Zusammensetzung ist nur unvollkommen bekannt.

### Cyanbromid.

*Bromcyan*,  $Cy_2 Br_2$ . Diese Verbindung erhält man leicht und unter heftiger Wärmeentwicklung, wenn 2 Th. Quecksilbercyanid mit 1 Th. Brom in einem Destillirapparate zusammengebracht werden. Bei gelinder Wärme geht, sobald die erste heftige Einwirkung vorüber ist, das Cyanbromid über und füllt den Hals der Retorte in Gestalt von weißen, farblosen, würfelförmigen Kristallen an, welche äusserst flüchtig, schon bei  $15^{\circ}$  gasförmig, im Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Das Cyanbromid besitzt einen sehr heftigen, äusserst reizenden Geruch und ist giftig.

### Cyanjodid.

*Iodcyan*,  $Cy_2 I_2$ . Entsteht beim trocknen Erhitzen von Cyanquecksilber oder -Silber mit Iod (*Wöhler*); am bequemsten erhitzt man in einem Destillirapparate ein Gemenge von Iod, Cyanquecksilber und Wasser (*Mitscherlich*), wo bei gelinder Einwirkung das Cyanjodid sich im Retortenhals in Gestalt eines weißen kristallinischen Schnees oder langen Nadeln sublimirt; die Kristalle besitzen einen durchdringenden, die Augen zu Thränen reizenden Geruch, ist im Weingeist, Aether und Wasser ohne Zersetzung löslich, bei  $45^{\circ}$  vollkommen flüchtig.

*Cyansulfid.* Formel:  $Cy_2 S_2$ .

1 Aeq. Cyan	= 329,91
2 At. Schwefel	= 402,33
<hr/>	
1 Aeq. Schwefelcyan	= 732,24

*Synonyme.* *Schwefelcyan.* Zuerst dargestellt von J. L. — Diese Verbindung wird erhalten beim Sättigen einer concentrirten Auflösung eines Schwefelcyanmetalls mit Chlor, oder durch Erhitzen derselben mit Salpetersäure; sie schlägt sich in Gestalt eines hochgelben, nicht kristallinischen, Pulvers nieder, welches trocken seine Farbe behält, leicht, locker und stark abfärbend wird; es ist weder in Wasser, noch in Weingeist oder Aether löslich, wird in der Wärme von concentrirter Schwefelsäure aufgelöst und daraus durch Wasser wieder gefällt; von Salpetersäure wird es zersetzt; verbindet sich mit Kalium in der Wärme unter Zersetzung und Bildung von Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyanalium; erleidet eine noch wenig studirte Zersetzung durch Alkalien und lösliche Schwefelmetalle, löst sich leicht und vollständig in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff; aus dieser Auflösung fallen Säuren einen neuen Körper in Gestalt eines weissen oder gelblichweissen Niederschlags. Seine Zersetzung durch den Einfluss der Wärme ist besonders merkwürdig; als Produkt der trocknen Destillation dieses Körpers erhält man Schwefelkohlenstoff, Schwefel und im Rückstande Mellon, was bei höherer Temperatur in Stickgas und Cyangas zerfällt. Von 4 At. Schwefelcyan erhält man 2 At. Schwefelkohlenstoff und 4 At. Schwefel, es bleibt 1 At. Mellon  $C_6 N_8$ . (Siehe Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.)

*Lassaigne* beschrieb in den *Annales de chimie T. XXXIX*, als eine neue Verbindung von Cyan mit Schwefel, einen Körper, den er durch Einwirkung von Schwefelchlorid (Chlorschwefel im Maximo) auf Cyanquecksilber, in Gestalt von glänzenden, farblosen, das Licht stark brechenden Kristallen, von starkem, durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch, erhalten hatte. Dieser Körper enthielt Chlor, dessen Quantität nicht bestimmt wurde, ferner Schwefel 24 p. c. und Cyan, löste sich im Wasser unter Zersetzung auf; diese Auflösung farbte Eisenoxidsalze roth. Es ist wahrscheinlich, dass dieser, für eine Verbindung von Cyan (4 At.) mit Schwefel (1 At.) gehaltene, Körper nichts weiter als eine Doppelverbindung von Cyanchlorid mit Schwefelchlorid ist.

*Schwefeleyanwasserstoffsäure.* Formel:  $2 CyS + H_2$ .

1 Aeq. Schwefelcyan	= 732,24
1 Aeq. Wasserstoff	= 12,48
<hr/>	
1 Aeq. Schwefeleyanwasserstoffsäure	= 744,72

*Synon.* *Cyansulfidwasserstoff, Schwefelblausäure.* — Entdeckt von *Rink*. Findet sich in den Saamen und Blüten der *Cruciferen*, im Speichel der Menschen und Schaaf.

*Darstellung.* Schwefelcyanblei, basisches, wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit einen Bleigehalt behält, den man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffsäure entfernt, oder man vertheilt Schwefelcyansilber in dem 10fachen Volum Wasser und zersetzt es durch Schwefelwasserstoff.

*Eigenschaften.* Rein sauer schmeckende, farblose Flüssigkeit, welche sich beim Zutritt der Luft und beim Erwärmen (Destilliren) sehr leicht zersetzt in mannigfaltige Produkte, worunter eins sich als ein citrongelbes, im Wasser unlösliches, Pulver in der Säure absetzt. Kann nicht ohne Wasser bestehen. Beim Zusammenbringen mit Chlor und Salpetersäure wird aus der wässrigen Säure, durch Entziehung von Wasserstoff, Schwefelcyan niedergeschlagen, bei weiterer Einwirkung entsteht Cyansäure und Schwefelsäure, welche erstere in kohlen-saures Ammoniak zerfällt; färbt Eisenoxidsalze blutroth; ist nicht giftig.

*Schwefelcyanwasserstoffsäure und Ammoniak.*

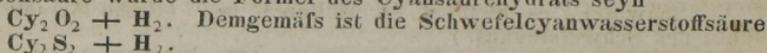
*Schwefelcyan-Ammonium*, Schwefelblausaures Ammoniak,  $2\text{CyS} + \text{N}_2\text{H}_3$ .

*Darstellung.* Durch Sättigen der Säure mit Ammoniak und gelindes Verdampfen erhält man eine zerfließliche Salzmasse, welche in höherer Temperatur eine eigenthümliche Zersetzung erfährt. Anfänglich entwickelt sich Ammoniakgas, sodann destillirt Schwefelkohlenstoff über und es sublimirt einfach Schwefelammonium. Der Rückstand besteht, wenn die Wärme nicht zu weit getrieben wurde, aus Melam, oder aus einem Gemenge von Melam mit Mellon. Schwefelcyanammonium entsteht ebenfalls beim Zusammenbringen von Schwefelkohlenstoff mit Weingeist, der mit Ammoniak gesättigt ist.

*Schwefelcyanwasserstoffsäure und Metalloxyde.**Schwefelcyanmetalle.*

*Synonyme.* Sulfoeyanüre, Sulfoeyanide.

Die Schwefelcyanwasserstoffsäure muß als eine dem Hydrat der Cyansäure proportionale Verbindung betrachtet werden, in welcher der Sauerstoff der letzteren ersetzt ist durch seine Aequivalente von Schwefel. Als Wasserstoffsäure würde die Formel des Cyansäurehydrats seyn



Bei ihrem Zusammenbringen mit den Metalloxiden wird ihr Wasserstoff ersetzt durch 1 Aeq. Metall.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle entstehen entweder direkt beim Zusammenbringen der Säure mit dem Metalloxyd, oder wenn eine höhere Schwefelungsstufe eines Alkalimetalls in Cyangas geglüht oder in Auflösung damit zusammengebracht wird, oder beim Erhitzen oder Schmelzen löslicher Cyanmetalle mit Schwefel, oder der unlöslichen Cyanmetalle mit löslichen Schwefelalkalimetallen.

Die löslichen Schwefelcyanmetalle färben Eisenoxidsalze blutroth; in wasserfreiem Chlorwasserstoffsäuregas erhitzt, werden sie zerlegt in Chlormetalle und in wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure, die sich augenblicklich in andere Produkte zersetzt. Die Schwefelcyanverbindungen der Alkalimetalle vertragen trocken eine hohe Temperatur, ohne zerlegt zu werden; bei Gegenwart von Sauerstoff verwandeln sie sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, in cyan- und schwefelsaure Salze. Die Sulfoeyanide der schweren Metalle zerlegen sich beim Glühen in Gemenge von Schwefelmetallen mit Melam, es entweicht bei den meisten Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bei höherer Temperatur entwickelt der Rückstand Cyangas und Stickgas im Verhältniß wie 3:1. In Chlorgas geglüht entstehen Chlormetalle, Mellon, Chlorschwefel, Chlorcyan; es sublimirt ein kleiner Theil Schwefelcyan unverändert; sie sind mehrentheils in Weingeist löslich. — Die Oxidulsalze des Quecksilbers werden durch lösliche Schwefelcyanmetalle in Metall, was sich abscheidet, und in lösliches Quecksilbersulfoeyanid zerlegt. — Alle löslichen Schwefelcyanmetalle bilden mit Quecksilbercyanid leicht kristallisirbare Doppelverbindungen.

*Schwefelcyanalkalium. Formel:  $2\text{CyS} + \text{K}$ .*

1 Aeq. Schwefelcyan	= 732,24
1 At. Kalium	= 489,92
1 At. Schwefelcyanalkalium	= 1222,16

*Synonyme.* Kaliumsulfoeyanid, schwefelblausaures Kali.

**Darstellung.** Ferrocyankalium wird zur Entfernung alles Kristallwassers schwach geröstet, sodann aufs feinste gepulvert, mit der Hälfte seines Gewichts Schwefelblumen gut gemengt und in einem eisernen Gefäße bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen, bis man Blasen durch die schmelzende Masse entweichen sieht, die sich an der Luft mit rothem Lichte entzünden. Die erkaltete Masse löst man in kochendem Wasser auf, setzt so lange eine Auflösung von kohlen saurem Kali zu, als die Flüssigkeit noch getrübt wird, hält die ganze Mischung eine Viertelstunde im Sieden, filtrirt nun von dem Eisenniederschlage ab und dampft zur Kristallisation ein. Durch Auflösung in heissem Alkohol befreit man die Kristalle von beigemischtem kohlen saurem Alkali.

**Eigenschaften.** Lange, gestreifte, farblose, wasserfreie Säulen von kühlendem, etwas beisendem Geschmack; schmilzt lange vor dem Glühen zu einer klaren Flüssigkeit, zerfließt in feuchter Luft, in heissem Weingeist leicht löslich und daraus kristallisirend beim Erkalten.

**Schwefelcyanblei,  $2\text{CyS} + \text{Pb}$ .** **Darstellung:** Durch Vermischen concentrirter Auflösungen von essigsäurem Bleioxid und Schwefelcyankalium. Gelbe, undurchsichtige, glänzende Kristalle, die beim Kochen mit Wasser zerlegt werden in Schwefelcyanwasserstoffsäure und in basisches Schwefelcyanblei. **Basisches,  $2\text{CyS}$ ,  $\text{Pb} + \text{PbO}$ .** Beim Vermischen einer Auflösung von Schwefelcyankalium mit basisch essigsäurem Bleioxid; gelblichweißes, im Wasser unlösliches, kristallinisches Pulver.

**Schwefelcyankupfer, Kupfersulfocyanür,  $2\text{CyS} + \text{Cu}_2$ .** **Darstellung:** Einer Mischung einer Auflösung von schwefelsäurem Kupferoxid mit Schwefelcyankalium wird eine Auflösung von schwefelsäurem Eisenoxidul zugesetzt. **Eigenschaften:** Weißer, körniger, im Wasser unlöslicher Niederschlag.

**Schwefelcyansilber.** **Darstellung:** Durch Fällung von neutralem salpetersäurem Silberoxid mit Schwefelcyankalium. Weißer, käsiger, im Wasser unlöslicher Niederschlag; löst sich in Ammoniak und kristallisirt daraus in glänzend weißen Schuppen.

## Zersetzungsprodukte des Cyans und seiner Verbindungen.

### Cyan und Wasser.

Eine Auflösung von Cyan im Wasser färbt sich im Lichte schnell, im Dunkeln nach längerer Zeit, braun; es schlagen sich braune Flocken nieder; die Flüssigkeit enthält Kohlensäure, Blausäure, Ammoniak, Harnstoff und klee saures Ammoniak (*Wöhler*) aufgelöst; nach der Analyse von *Pelouze* und *Richardson* läßt sich die Zusammensetzung der braunen Materie durch  $2\text{N}_2\text{C}_2 + \text{H}_2\text{O}$  ausdrücken, was einer Verbindung von 2 At. Cyan mit 1 At. Wasser entspricht; sie löst sich in Alkaliën und Essigsäure mit Leichtigkeit und bildet mit den schweren Metalloxiden unlösliche Verbindungen. Beim Glühen hinterläßt sie Paracyan. Die verschiedenen Produkte, die bei Zersetzung des Cyans mit Wasser gebildet werden, sind unstreitig Bildungen von verschiedenen Zersetzungsweisen. 2 At. Cyan und 3 At. Wasser enthalten die Elemente von klee saurem Ammoniak, 4 At. Cyan und 1 At. Wasser die Elemente von 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Cyanwasserstoffsäure. Harnstoff entsteht durch Verbindung der Cyansäure mit Ammoniak; Kohlensäure und Ammoniak durch Zersetzung der Cyansäure mit 3 At. Wasser.

### Cyan und Ammoniak.

Leitet man Cyangas in wäsriges Ammoniak, so geht eine ähnliche Zersetzung vor wie mit Wasser, obwohl in einer viel kürzern Zeit; es scheidet sich eine braune Materie in Menge ab, welche eine gewisse Menge Ammoniak in chemischer Verbindung enthält; die auflöslichen Produkte sind die nämlichen. Nach *Johnston* läßt sich die Zusammensetzung dieses

braunen Körpers durch die Formel  $C_6 N_8 H_{12} O_4$  oder durch  $C_6 N_6 O + N_2 H_6 + H_6 O_3$  ausdrücken, mithin als eine wasserhaltige Ammoniakverbindung einer Säure, die dreimal so viel Cyan enthält als die Cyansäure und als die erste Oxidationsstufe des Radikals der Cyanursäure.

Durch Glühen dieses braunen Niederschlags erhält man Paracyan, Wasser und kohlen-saures Ammoniak. Diese Zersetzung erklärt sich leicht, wenn man erwägt, daß dieses Produkt als eine Verbindung von Cyan ( $C_4 N_4$ ) mit Ammoniak und Cyansäure sich betrachten läßt, von welchen die letztere durch ihre Zersetzung mit 3 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 Aeq. Ammoniak liefern kann.

*Paracyan.* Formel:  $(C_2 N_2) (C_4 N_4)$ .

Entdeckt von *Johnston*. *Darstellung*: Durch Glühen der durch die Zersetzung des Cyans mit Wasser und Ammoniak gebildeten braunen Niederschläge; bleibt in geringer Quantität nach der Zersetzung des Cyanquecksilbers durch Wärme in der Retorte zurück.

*Eigenschaften*. Dunkelbraunes, im Wasser unlösliches Pulver, giebt beim Glühen mit Kupferoxid Stickgas und Kohlensäure im Volumenverhältniß wie 1 : 2, löst sich in concentrirter Schwefelsäure, unter Zersetzung löslich in Salpetersäure; die letztere Auflösung wird mit Wasser trübe und läßt ein gelbes Pulver fallen, *Paracyansäure (Johnston)*, deren Eigenschaften und Zusammensetzung ein genaueres Studium erwarten.

### Zersetzungsprodukte des Schwefelcyans.

*Mellon.* Formel:  $C_6 N_8$ .

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
8 At. Stickstoff	=	708,16
1 At. Mellon	=	1166,77

Zusammengesetztes Radikal. Entdeckt von *J. L.*

*Bildung*. Wenn man trocknes Schwefelcyan in einer Retorte bis zum Glühen erhitzt, so zerlegt es sich in Schwefelkohlenstoff, in Schwefel und in Mellon. 4 At. Schwefelcyan ( $C_8 N_8 S_8$ ) liefern 4 At. Schwefel ( $S_4$ ), 2 At. Schwefelkohlenstoff ( $C_2 S_4$ ) und 1 At. Mellon ( $C_6 N_8$ ). Diese Materie bleibt ebenfalls bei der trocknen Zerlegung des Schwefelcyankaliums in Chlorgas, gemengt mit Chlorkalium, im Rückstande. Ferner beim Glühen von Melam, Ammelin und Ammelid.

*Eigenschaften*. Citrongelbes Pulver, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnter Salz- und Schwefelsäure, löslich unter Zersetzung in Salpetersäure und ätzenden fixen Alkalien; zerlegt sich in starker Glühhitze in Cyangas (3 Vol.) und Stickgas (1 Vol.), verbindet sich direkt mit Kalium unter Feuererscheinung zu Mellonkalium; mit Wasserstoff zu Mellonwasserstoffsäure; zerlegt, mit Iod-, Brom- und Schwefelcyan-Kalium geschmolzen, diese Verbindungen unter Austreibung des Iods, Broms und Schwefelcyans; Verbindungen dieses Radikals mit andern Metalloiden sind nicht bekannt.

### Mellonwasserstoffsäure.

1 At. Mellon	=	1166,77
1 Aeq. Wasserstoff	=	12,48
1 At. Mellonwasserstoffsäure	=	1179,25

Entdeckt von *L. Gmelin*. Formel  $C_6 N_8 + H_2$ . *Darstellung*: Mellonkalium wird in kochendem Wasser gelöst und mit Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure vermischt. *Eigenschaften*: Schmutzig weißer, gelatinöser Niederschlag, zu einem gelblichen Pulver, *Mellonwasserstoffsäure-Hydrat*, austrocknend, wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser; von schwach saurer Reaction; unzersetzbar durch Salz- und Salpeter-Säure.

*Mellonwasserstoffsäure und Metalloxyde.*

Die Mellonwasserstoffsäure zerlegt sich mit den Metalloxyden zu Mellonmetallen und Wasser; sie zersetzt auf nassem und trockenem Wege die kohlen-sauren Salze, beim Schmelzen die Iod- und Brommetalle. Die Verbindungen der Mellonwasserstoffsäure mit den alkalischen Erden und Metalloxyden sind im Wasser unlöslich.

*Mellonkalium.* Formel:  $C_6 N_8 + K$ .

1 At. Mellon	=	1166,77
1 At. Kalium	=	489,92
<hr/>		
1 At. Mellonkalium	=	1656,69

*Darstellung.* Schwefelcyankalium wird in einer Porcellanschale in glühenden Flufs gebracht, und so lange Mellon hineingetragen, als man noch eine Entwicklung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel bemerkt. Man erhält eine braune, undurchsichtige, glasartige Masse, welche in heissem Wasser gelöst nach dem Erkalten wasserhaltige Kristalle von Mellonkalium liefert. Es kann ferner durch Zusammenschmelzen von 5 Th. Antimonchlorür (Spiesglanzbutter) und 8 Th. Schwefelcyankalium dargestellt werden, wenn die nach der Entwicklung des Schwefelkohlenstoffs und Schwefels zurückbleibende, geschmolzene Masse mit kochendem Wasser ausgezogen wird. Bildet sich ferner als Nebenprodukt bei der Darstellung des Schwefelcyankaliums; ist in der Auflösung in geringer, in dem Rückstande in großer Menge enthalten und kann durch kochendes Wasser aus letzterem ausgezogen werden.

*Eigenschaften.* Aus Wasser kristallisirt das Mellonkalium in farblosen, feinen, zu dicken Flocken vereinigten Nadeln; eine concentrirte Auflösung gerinnt zu einem weichen, weissen Brei; in kaltem Wasser schwerlöslich, die Auflösung ist geschmacklos; enthält Kristallwasser, was es in höherer Temperatur verliert; es schmilzt alsdann ohne Gewichtsverlust zu einem klaren, gelblichen Glase. — Die Auflösung des Mellonkaliums fällt alle Erd- und Metall-Salze.

*Erklärung der Bildung des Mellonkaliums.* Wenn Schwefelcyankalium mit Mellon zusammengeschmolzen wird, so wird Schwefelcyan ausgetrieben, was in der hohen Temperatur für sich wieder in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt. Beim Zusammenschmelzen von 1 At. Antimonchlorür mit 4 At. Schwefelcyankalium entstehen 3 At. Chlorkalium,  $3 Cl_2 K$ , 1 At. Antimonsulfür,  $Sb_2 S_3$ , 2 At. Schwefelkohlenstoff,  $2 CS_2$ , 1 At. Mellonkalium,  $C_6 N_8 K$ , und 1 At. freier Schwefel. Beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Schwefel entsteht Schwefelcyankalium und Schwefelcyaneisen im Minimo; von letzterem zerlegen sich 4 At. in 4 At. Schwefeleisen,  $4 FeS$ , 2 At. Schwefelkohlenstoff,  $2 CS_2$ , und in 1 At. Mellon, welches von seiner Seite 1 At. Schwefelcyankalium zerlegt in Mellonkalium und freies Schwefelcyan, was in dem Moment seiner Bildung in Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Mellon zerfällt.

*Zersetzungsprodukte des Mellons.**Cyanilsäure.*

Beim anhaltenden Kochen von Mellon mit verdünnter Salpetersäure löst es sich unter Gasentwicklung auf, die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen farblose, wasserfreie, octaedrische Kristalle, welche beim Wiederauflösen in heissem Wasser perlmutterglänzende, weiche Blätter von wasserhaltiger Cyanilsäure liefern. Diese Säure hat dieselbe Zusammensetzung wie die kristallisirte Cyanursäure, enthält, wie diese, 4 At. Kristallwasser, was sie bei  $100^\circ$  verliert, indem sie undurchsichtig wird und zu einem weissen Pulver zerfällt. Sie verwandelt sich bei der trocknen

Destillation in Cyanssäurehydrat, beim Auflösen in Schwefelsäure und Kalilauge in Cyanursäure. Diese Säure ist sehr wenig untersucht. Ihre Bildung läßt sich einigermaßen erklären, wenn man annimmt, daß 1 Atom Mellon mit den Elementen von 3 At. Wasser zur Entstehung von 1 Atom Cyanilsäure und 1 Aeq. Ammoniak, welches letztere man in der That mit der Salpetersäure vereinigt findet, Veranlassung geben können; hiernach wäre die Bildung derselben aber nicht ausschließlich abhängig von der Anwendung der Salpetersäure.

### Mellon und Kali.

Beim Kochen von Mellon mit Kali löst es sich unter Ammoniakentwicklung auf, die Flüssigkeit giebt, abgedampft, ein in langen Nadeln kristallisirendes, sehr lösliches Kalisalz. Wird die warme Auflösung mit Essigsäure vermischt, so schlägt sich eine Kaliverbindung in glänzenden Schuppen nieder. Durch Auflösung der letzteren in Salpetersäure erhält man eine in glänzenden, durchsichtigen Nadeln kristallisirende kalifreie Substanz, welche Silbersalze weiß niederschlägt; dieser Niederschlag enthält 58,8 p. c. Silber und ist in verdünnter Salpetersäure nicht löslich.

### Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

*Zersetzungsprodukt der Schwefelcyanwasserstoffsäure.* Wenn man Schwefelcyankalium in einem Strom trockner Chlorwasserstoffsäure schmilzt, so scheidet sich Schwefelcyanwasserstoffsäure ab, die sich aber sogleich zerlegt in Schwefelkohlenstoff, Blausäure und einen gelben im Wasser unlöslichen Körper. Geschieht diese Zersetzung in einer Retorte, so findet man den Hals der Retorte mit dieser gelben festen oder rothen Materie in großer Menge bekleidet, die in heißem Weingeist löslich ist und sich daraus beim Erkalten in Gestalt einer blafgelben, kristallinischen, im Wasser wenig löslichen Masse wieder absetzt. Die Zusammensetzung dieser Substanz läßt sich durch die Formel  $Cy_2S_3 + H_2$  ausdrücken, wonach sie 1 At. Schwefel mehr enthält als die Schwefelcyanwasserstoffsäure; sie löst sich in Alkalien leicht und bildet mit den übrigen Metalloxyden eigenthümliche, meistens unlösliche, Verbindungen. *Woskresensky.*

Melam. Formel:  $C_{12}N_{22}H_{18}$ .

12 At. Kohlenstoff	=	917,220
22 At. Stickstoff	=	1947,040
18 At. Wasserstoff	=	112,315
<hr/>		
1 At. Melam	=	2976,575

Entdeckt von J. L. — Zersetzungsprodukt des Schwefelcyanammoniums.

Wenn Schwefelcyanammonium oder ein Gemenge von 1 Th. Schwefelcyankalium mit 2 Th. Salmiak bis zum Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums erhitzt werden, so zerlegt sich das Schwefelcyanammonium in drei flüchtige und in ein festes Produkt. Die ersteren sind Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, das letztere ist *Melam*; es bleibt mit Chlorkalium gemengt in dem Destillirgefäß und kann durch Waschen mit Wasser davon getrennt werden.

*Eigenschaften.* Weißgrauer, nicht kristallinischer, im Wasser, Weingeist und Aether unlöslicher Körper; wird von heißer Kalilauge aufgelöst, ein Theil davon wird hierbei zersetzt, ein anderer schlägt sich daraus beim Erkalten unverändert nieder; löst sich in heißer concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure; Weingeist und Wasser fallen aus dieser Auflösung Ammelid. Wird die Auflösung in diesen concentrirten Säuren nach dem Vermischen mit Wasser mehrere Stunden gekocht, so verwandelt sich das Melam gänzlich in Cyanursäure und Ammoniak. 1 Atom Melam und 12 At. Wasser enthalten die Elemente von 2 At. Cyanursäure und

10 At. Ammoniak. Löst sich in Salzsäure, verdünnter Salpetersäure und Kali unter Bildung von Ammelin und Melamin; schmilzt mit Kalihydrat unter Ammoniakentwicklung zu cyansaurem Kali, mit Kalium zu Mellonkalium zusammen. Beim Erhitzen für sich zerlegt es sich in Mellon und in Ammoniak.

*Erklärung.* 8 At. Schwefelcyanammonium zerfallen beim Erhitzen in 1 At. Melam, 10 At. Ammoniak, 4 At. Schwefelkohlenstoff, 8 At. Schwefelwasserstoff. — 1 At. Melam mit 6 At. Kalihydrat zusammengeschmolzen giebt, unter Hinzutreten der Elemente von 6 At. Wasser, 6 At. cyansaures Kali und 10 At. Ammoniak. Beim anhaltenden Erwärmen des Melams mit Kalilauge zerlegt es sich, unter Hinzutreten der Elemente von 2 At. Wasser, in 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin. Bei seiner Verwandlung in Ammelid treten die Elemente von 6 At. Wasser zu 1 At. Melam, es entstehen 1 At. Ammelid und 4 At. Ammoniak.

*Melamin.* Formel:  $C_6 N_{12} H_{12}$ .

6 At. Kohlenstoff	==	458,610
12 At. Stickstoff	==	1062,240
12 At. Wasserstoff	==	74,877
<hr/>		
1 At. Melamin	==	1595,727

*Salzbase.* — *Zersetzungsprodukt des Melams durch Alkalien und verdünnte Säuren.* Entdeckt von J. L. — *Darstellung.* Der Rückstand von der Destillation von 1  $\mathcal{B}$  Schwefelcyankalium mit 2  $\mathcal{B}$  Salmiak (rohes Melam) wird nach der Entfernung des Chlorkaliums mit einer Auflösung von 1 Th. Kalihydrat in 20 Th. Wasser so lange gekocht, bis das Alles aufgelöst und die trübe Flüssigkeit klar geworden ist; man dampft sie nun gelinde ab, bis das sich in der Flüssigkeit glänzende Kristallblättchen bilden, und läßt sie nun erkalten, wo sich alles Melamin abscheidet; man reinigt es durch neue Kristallisationen.

*Eigenschaften.* Ziemlich große, farblose oder schwach gelbliche, durchscheinende, wasserfreie Octaeder mit rhombischer Basis, in kaltem Wasser schwer, in kochendem ziemlich leicht, wiewohl langsam, löslich; unveränderlich an der Luft, unlöslich in Alkohol und Aether. Die wässrige Auflösung ist ohne Wirkung auf Pflanzenfarben, von schwach bitterlichem Geschmack. In der Wärme schmilzt es und sublimirt zum größten Theil unverändert, ein kleiner Theil zersetzt sich hierbei in Mellon und Ammoniak. Zersetzbar in der Wärme von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure, in Ammoniak und Ammelid oder Ammelin; mit Kalihydrat geschmolzen treten die Elemente von 3 At. Wasser zu seinen Bestandtheilen, es werden 6 At. Ammoniak gebildet, die sich entwickeln, und es bleiben 3 At. cyansaures Kali.

### Melamin und Säuren.

*Melaminsalze.* Das Melamin verbindet sich mit verdünnten Säuren zu kristallisirbaren Salzen, welche, mit Ausnahme der Doppelsalze, sauer reagiren. *Salpetersaures, phosphorsaures und oxalsaures Melamin* sind schwerer löslich als das Melamin selbst; *essigsäures* und *ameisensäures Melamin* sind leicht löslich; aus den Bittererdesalzen wird in der Wärme *Melamin* niedergeschlagen, indem sich ein Doppelsalz bildet; dasselbe geschieht mit allen Salzen, deren Basis ein schweres Metalloxyd ist.

Das Melamin verbindet sich direkt mit den wasserfreien Wasserstoffsäuren; alle Melaminsalze, die durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die correspondirenden Ammoniaksalze, 1 Atom Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; es bildet basische Doppelsalze, worin dieses Atom Wasser ersetzt ist durch 1 Aeq. Metalloxyd.

*Ammelin.* Formel:  $C_6 N_{10} H_{10} O_2$ .

6 At. Kohlenstoff	=	458,610
12 At. Stickstoff	=	1062,240
12 At. Wasserstoff	=	74,877
<hr/>		
1 At. Ammelin	=	1595,727

*Salzbase.* Entdeckt von J. L. *Zersetzungsprodukt des Melams und Melamins durch Säuren und Alkalien.* — *Darstellung.* Die alkalische Flüssigkeit, aus welcher sich bei der Zersetzung des Melams durch Kalilauge das Melamin abgesetzt hat, enthält Ammelin in Kali gelöst; man neutralisirt sie mit Essigsäure, wodurch es vollständig gefällt wird. Der erhaltene gelatinöse, weisse Niederschlag wird nach dem Auswaschen feucht in verdünnte Salpetersäure getragen, so lange er sich noch darin auflöst; diese Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Kristalle von reinem salpetersaurem Ammelin, welche aufs neue in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und durch kohlen-saures Ammoniak gefällt werden. Der Niederschlag von reinem Ammelin wird ausgewaschen und getrocknet. Man kann diesen Körper ebenfalls gewinnen, wenn man Melam in verdünnter Salzsäure kochend löst, die Flüssigkeit abdampft, wo salzsaures Ammelin und Melamin kristallisiren, die erhaltenen Kristalle in reinem Wasser löst, zum Sieden erhitzt, und mit Aetzammoniak fällt. Die von dem Niederschlage ablaufende Flüssigkeit, sowie das Waschwasser, enthalten Melamin, was man durch Abdampfen als salzsaures Salz gewinnt.

*Eigenschaften.* Blendend weisser Niederschlag, der aus sehr feinen, seidenglänzenden Nadeln besteht; unlöslich in Wasser, Weingeist und Aether, löslich in ätzenden Alkalien; liefert beim trocknen Erhitzen für sich ein kristallinisches Sublimat und Ammoniak, und hinterläßt reines Mellon; ist in Säuren löslich und bildet damit kristallisirbare Salze; beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren, oder bei seiner Auflösung in concentrirter Schwefelsäure, zerlegt es sich beim Hinzutreten von 1 At. Wasser in Ammoniak und Ammelid. Mit Kalihydrat geschmolzen wird es, indem die Elemente von 1 At. Wasser hinzutreten, in Ammoniak und cyansaures Kali verwandelt.

#### *Ammelin und Säuren.*

Das Ammelin ist eine schwache Salzbasis; es vereinigt sich nur mit starken Säuren, nicht mit organischen, zu kristallisirbaren, sauer reagirenden Salzen, welche zum Theil schon durch Wasser, unter Zurücklassung von Ammelin, zersetzt werden; wird eine Auflösung von salpetersaurem Ammelin mit den Salzen vieler schweren Metalloxyde zusammengemischt, so entstehen kristallinische Niederschläge, welche basische Doppelsalze sind, die 1 At. Säure, 1 At. Ammelin und 1 At. Metalloxyd enthalten. Die Ammelinsalze, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, enthalten, wie die Ammoniaksalze, 1 At. Wasser, ohne welches sie nicht bestehen können; die Doppelsalze sind wasserfrei.

*Salpetersaures Ammelin* kristallisirt in großen, breiten Blättern, oder in langen quadratischen Säulen; für sich erhitzt schmilzt es und hinterläßt Ammelid; es entwickelt sich hierbei Salpetersäure und die Zersetzungsprodukte des salpetersauren Ammoniaks.

*Ammelid.* Formel:  $C_{12} N_{18} H_{18} O_6$ .

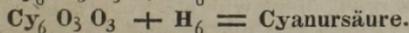
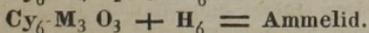
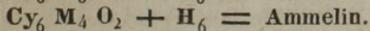
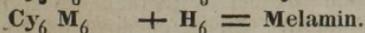
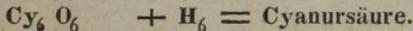
12 At. Kohlenstoff	=	917,220
18 At. Stickstoff	=	1593,360
18 At. Wasserstoff	=	112,315
6 At. Sauerstoff	=	600,000
<hr/>		
1 At. Ammelid	=	3222,895

Entdeckt von J. L. Zersetzungsprodukt des Melams, Melamins, Ammelins durch concentrirte Säuren. Man löst Melam, Melamin oder Ammelin in concentrirter Schwefelsäure, vermischt die Auflösung mit Weingeist und wäscht den gebildeten Niederschlag mit kaltem Wasser bis zur Entfernung aller Säure. Kann durch Auflösung in Salpetersäure und Fällung mit kohlensaurem Ammoniak weiter gereinigt werden.

*Eigenschaften.* Weißes, in Wasser, Weingeist und Aether unlösliches Pulver; löslich in Alkalien und starken Säuren, bildet mit Salpetersäure eine kristallinische Verbindung, welche durch Wasser zerlegt wird; anhaltend gekocht mit verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure zerlegt es sich vollständig in Cyanursäure und Ammoniak.

### Theorie über die Zusammensetzung des Melamins, Ammelins und Ammelids.

Man hat durch folgende Darstellung versucht, sich Rechenschaft über die basischen Eigenschaften des Melamins, Ammelins und über ihren Zusammenhang mit Ammelid und Cyanursäure zu geben. Wenn man nemlich voraussetzt, daß diese Materien dasselbe Radikal, wie die Cyanursäure, und eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, welche wir mit M bezeichnen wollen, enthalten, welche letztere gleiche Atome beider Elemente enthält, so nehmen sie folgende Form an:



Die Cyanursäure ist, wie man bemerkt, der Anfangs- und End-Punkt der Reihe; in dem Melamin sind die 6 Atome Sauerstoff der Cyanursäure durch 6 M ( $\text{N}_6 \text{H}_6$ ), in dem Ammelin 4 At. Sauerstoff durch 4 M vertreten, beide sind Salzbasen; das Ammelid besitzt keine basischen Eigenschaften mehr, in diesem ist die Hälfte des Sauerstoffs der Cyanursäure durch 3 M vertreten, durch eine weitere Ersetzung von allem M entsteht daraus wieder Cyanursäure. Die basischen Eigenschaften dieser Körper nehmen ab mit der Quantität Sauerstoff, welche in ihr Radikal aufgenommen wird. Die Cyanursäure läßt sich mit der Phosphorsäure, das Melamin mit dem Phosphorwasserstoff oder dem Ammoniak vergleichen; wie das Ammoniak, verbindet es sich mit den Wasserstoffsäuren direkt und ohne Intervention des Wassers, und mit den Sauerstoffsäuren, indem 1 At. Wasser hinzutritt, welches darin in derselben Form enthalten seyn muß, wie in den Ammoniaksalzen.

### Weitere Verbindungen des Cyans.

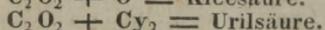
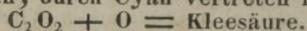
*Cyan und Schwefelwasserstoff.* Man kennt zwei Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoffsäure; beide bilden sich nicht, wenn die Gase trocken gemischt werden, sie verbinden sich aber mit einander bei Gegenwart von Wasser. Die eine, von Gay-Lussac entdeckt, erhält man, wenn 1 Vol. Cyangas mit 1,5 Vol. Schwefelwasserstoffgas, bei Gegenwart von wenig Wasser, mit einander zusammengebracht werden; beide Gase werden von dem Wasser aufgenommen, und man erhält durch Verdampfen daraus gelbe lange Nadeln, deren wässrige Auflösung Bleisalze nicht fällt; die andere ist von Wöhler entdeckt worden. Formel:  $\text{Cy}_6 \text{S}_6 + \text{H}_{12} + \text{aq.}$  — *Darstellung:* In eine gesättigte Auflösung von Cyangas in Alkohol leitet man Schwefelwasserstoffsäure, worauf sich die Flüssigkeit gelb färbt und bei künstlicher Abkühlung lebhaft orangerothe Kristalle einer Verbindung von Cyan und Schwefelwasserstoffsäure absetzt. *Eigenschaften:* Unlöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol und daraus unverändert kristallisierbar; löslich

in der Kälte in Alkalien und daraus durch Säuren wieder fällbar; beim Erwärmen damit entsteht ein Gemenge von einem Schwefelmetall und einem Schwefelcyanür; mit Silber-, Blei- und Kupfer-Salzen giebt seine Auflösung Niederschläge, von denen der erstere bei gelindem Erwärmen in Schwefelsilber und freies Cyangas zerfällt.

*Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff.*  $Cy_2S_3H_4$ . Entdeckt von Zeise. — *Darstellung:* 1 Vol. wasserfreier Alkohol wird bei  $10^\circ$  mit Ammoniakgas gesättigt, sodann mit einer Auflösung von 0,16 Vol. Schwefelkohlenstoff in 0,4 Vol. Alkohol in einer Flasche vermischt, welche, wohlverschlossen und völlig damit angefüllt, bei  $15^\circ$  stehen gelassen wird. Es bilden sich hierbei zwei Produkte, wovon das eine eine Verbindung von Ammoniak mit einer Säure ist, welche aus Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff besteht; dieses Ammoniaksalz setzt sich nach einigen Stunden kristallinisch ab, die rückbleibende Flüssigkeit enthält sodann ein anderes Ammoniaksalz, dessen Säure als eine Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff betrachtet werden kann. Bei starker Abkühlung schlägt sich dieses Salz kristallinisch nieder, durch Zersetzung dieses Salzes mit Chlorwasserstoffsäure erhält man daraus einen ölartigen Körper, welcher die Säure dieses Ammoniaksalzes ist; sie wird schnell von Wasser zerlegt.

### Hypothetische Verbindungen des Cyans mit Kohlenoxid.

Unter diesen Verbindungen werden in dem Folgenden die *Harnsäure* und ihre *Zersetzungsprodukte* abgehandelt. Ihrem chemischen Verhalten nach treten diese Materien aus der Reihe der bekannten heraus, und ein theoretisches Verständniß ihrer Bildung läßt sich nicht anders als unter gewissen hypothetischen Voraussetzungen entwickeln, von denen die Annahme, daß sie Cyan und Kohlenoxid enthalten, aus ihrer Analyse hervorgegangen ist. Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören *Uril*, *Harnsäure*, *Alloxan*, *Alloxantin* und *Uramil*. Das *Uril* oder *Urilsäure* ist eine hypothetische Verbindung von Stickstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff, nach der Formel  $C_8N_4O_4$ , die man sich als eine Zusammensetzung von Kohlenoxid mit Cyan denken kann,  $Cy_4 + 4CO$ , oder als Kleesäure, in welcher der Sauerstoff, den das Radikal Kohlenoxid aufnimmt um sie zu bilden, durch Cyan vertreten ist.



Bezeichnen wir die Urilsäure mit Ul, so sind die hypothetischen Verbindungen

	abgeleitete Formel	empirische Formel
$2Ul + 1 \text{ Aeq. Harnstoff}$	$= \text{Harnsäure}$	$= C_{10}N_8H_8O_6$
$2Ul + O_2 + 4aq$	$= \text{Alloxan}$	$= C_8N_4H_8O_{10}$
$2Ul + O + 5aq$	$= \text{Alloxantin}$	$= C_8N_4H_{10}O_{10}$
$2Ul + N_2H_6 + 2aq$	$= \text{Uramil}$	$= C_8N_6H_{10}O_6$

### Harnsäure. (*Acidum uricum.*) Formel: $C_{10}N_8H_8O_6$ .

10 At. Kohlenstoff	$=$	764,350
8 At. Stickstoff	$=$	708,160
8 At. Wasserstoff	$=$	49,918
6 At. Sauerstoff	$=$	600,000
<hr/>		
1 At. Harnsäure	$=$	2122,428

Entdeckt von Scheele. In den Schlangensexcrementen zuerst gefunden von *Vauquelin*, in den Excrementen der Seidenwürmer von *Brugnatelli*, in den Canthariden von *Robiquet*. Secretionsprodukt der fleischfressenden Thiere, Vögel und mancher Insekten; schlägt sich nach dem Erkalten des Urins des Menschen als gelblich oder bräunlich gefärbtes Pulver, gewöhnlich in Verbindung mit Ammoniak, nieder; die steinartigen Concretionen in den Gelenken Gichtkranker enthalten Harnsäure in Verbin-

dung mit Natron oder Ammoniak; die meisten steinartigen Absätze in der Harnblase des Menschen bildend. Der breiförmige Urin der Schlangen und Vögel besteht ebenfalls zum größten Theil aus harnsaurem Ammoniak. Der *Guano* (die Ueberreste der verfaulten Excremente von Schwimmvögeln, welche die Oberfläche mehrerer kleinen Inseln in der Südsee bedecken und als Düngmittel benutzt werden) besteht größtentheils aus harnsaurem Ammoniak.

*Darstellung.* Harnsteine, oder die weissen, kreideartigen Schlangensexcremente, werden feingepulvert in kaustischer Kalilauge kochend gelöst, die Auflösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt, der Niederschlag  $\frac{1}{4}$  Stunde damit gekocht und ausgewaschen. Vollkommen rein erhält man sie durch Zersetzung einer siedend gesättigten Auflösung von harnsaurem Kali mit Salzsäure.

*Eigenschaften.* Blendend weisse, feine, seidenglänzende Schuppen, geruch- und geschmacklos, schwerer wie Wasser, sehr schwerlöslich in kaltem, wenig löslich in kochendem Wasser; die Auflösung röthet schwach blaue Pflanzenfarben. Löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus wieder fällbar durch Wasser; in concentrirter Salzsäure etwas löslicher wie in reinem Wasser. Bei der trocknen Destillation erhält man die Zersetzungsprodukte des Harnstoffs, nemlich Harnstoff, Cyansäure und unlösliche Cyanursäure (Cyamelid), ferner Blausäure, etwas kohlen-saures Ammoniak und im Rückstand eine, an Stickstoff reiche, braune, kohlige Materie. Bei dieser Zersetzung vereinigen sich Cyansäurehydrat und Ammoniak im Retortenhalse zu Harnstoff, das Cyamelid giebt in Kali gelöst cyanursaures Kali. Löslich in verdünnter Salpetersäure unter Kohlen-säure- und Stickgas-Entwickelung. Das freiwerdende Gas enthält gleiche Volumina von jedem. Die Auflösung enthält Alloxan, Alloxantin, Harnstoff, Parabansäure, Ammoniak, sie wird abgedampft und mit Ammoniak übersättigt purpurroth (Erkennungsmittel der Harnsäure). Mit Kalihydrat zusammengeschmolzen erhält man kohlen-saures, cyansaures Kali, und Cyankalium im Rückstande, mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht zerlegt sie sich in Allantoin und Kleesäure unter Abscheidung von Harnstoff. Löst sich nicht im Aether und Weingeist. — Bildet mit Schwefelsäure eine kristallinische Verbindung. (*Fritsche.*)

### Harnsäure und Metalloxyde.

Die Harnsäure scheint sich mit den Metalloxyden zu verbinden ohne wie die andern Säuren 1 Aeq. Wasser abzugeben, sie bildet mit den fixen Alkalien und alkalischen Erden in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichter lösliche Salze; die Löslichkeit wird bei diesen vermehrt durch einen Ueberschuss des Alkali's, mit Ammoniak und den übrigen Metalloxyden bildet sie in Wasser unlösliche, meistens weisse, Verbindungen. Alle harnsauren Salze werden durch Säuren, selbst durch Essigsäure, zersetzt, die Harnsäure scheidet sich hierbei, anfänglich in Gestalt einer gallertartigen Masse, ab, die sehr bald sich in feine glänzende Blättchen verwandelt.

*Harnsaurer Kali.* Unreine Harnsäure (Excremente von Schlangen etc.) wird kochend in verdünnter Kalilauge aufgelöst, die Flüssigkeit von den unaufgelösten Theilen durch Filtriren getrennt und abgedampft. Beim Abkühlen scheidet sich das harnsaure Kali in Form eines blendend weissen kristallinischen Breies ab, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Trocknen stellt dieses Salz ein seidenglänzendes Pulver dar, was aus sehr feinen Nadeln besteht; sehr schwerlöslich in kaltem Wasser, von kaum bemerkbar alkalischer Reaction. Harnsäure löst sich in kohlen-saurem Kali leichter wie in reinem Wasser, das kohlen-saure Kali zur Hälfte zersetzend. Besteht aus gleichen Atomgewichten Harnsäure und Kali.

*Harnsaurer Natron.* Die Harnsäure verhält sich gegen reines und kohlen-saures Natron wie gegen Kali; dieses Salz bildet sich ebenfalls durch Kochen von Harnsäure mit boraxsaurem Natron; macht den Hauptbestandtheil der Gichtknoten aus. (*Wollaston.*)

**Allantoin.** Formel:  $C_4H_6N_4O_3$  oder  $Cy_4 + 3aq.$

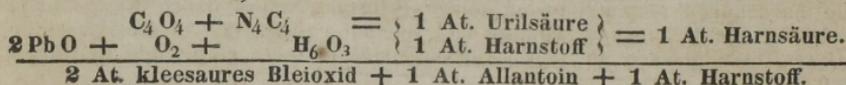
4 At. Kohlenstoff	=	305,74
6 At. Wasserstoff	=	37,44
4 At. Stickstoff	=	354,08
3 At. Sauerstoff	=	300,00
<hr/>		
1 At. Allantoin	=	997,26

*Synon.* Allantoisäure. — Ist fertig gebildet in der Allantoischen Flüssigkeit der Kuh enthalten (*Vauquetin* und *Buniva*), entsteht aus Harnsäure, wenn sie mit Bleihyperoxid und Wasser gekocht wird. (*Wöhler* und *J. L.*)

*Darstellung.* Man bringt 1 Theil Harnsäure mit 2 Th. Wasser zum Sieden, und setzt solange frisch bereitetes und wohlausgewaschenes Bleihyperoxid hinzu, so lange als dieses beim Kochen seine Farbe ändert. Die heisse Flüssigkeit filtrirt man ab und dampft so weit ein, bis sich auf ihrer Oberfläche Kristalle bilden. Die nach dem völligen Erkalten sich bildenden Kristalle werden durch neue Kristallisationen gereinigt. Oder die Allantoische Flüssigkeit der Kuh dampft man bei gelinder Wärme bis auf  $\frac{1}{4}$  ein und reinigt die nach dem Erkalten und langem Stehen sich bildenden Kristalle durch Thierkohle.

*Eigenschaften.* Wasserhelle, glasglänzende, farblose, klare, prismatische Kristalle mit rhomboedrischer Grundform; geschmacklos, ohne Reaction auf Pflanzenfarben; löst sich in 160 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser; löslich in Salpetersäure, beim Kochen damit wird es zersetzt, ohne Entwicklung von salpetriger Säure. Seiner Zusammensetzung nach enthält es die Bestandtheile von wasserfreiem kleesaurem Ammoniak, minus 3 At. Wasser; dies erklärt seine Zersetzung mit Alkalien, mit welchen gekocht es zerfällt in kleesaures Alkali und in Ammoniak. Mit concentrirter Schwefelsäure schwach erhitzt, zerlegt es sich in Kohlenoxid, Kohlensäure und schwefelsaures Ammoniak; rasch und schnell damit erwärmt schwärzt es die Säure. Löslich in der Wärme in kohlen-sauren und ätzenden Alkalien und daraus unverändert kristallisirend. Eine Auflösung von Allantoin in heissem Wasser, der man etwas Ammoniak hinzugefügt hat, bringt in salpetersaurem Silberoxid einen weissen Niederschlag hervor, welcher 43,54 Silberoxid enthält und nach der Formel  $C_8N_8H_{10}O_5 + AgO$  zusammengesetzt ist, demnach 2 At. Allantoin  $C_8N_8H_{12}O_6 - 1$  At.  $H_2O + 1$  At. Silberoxid.

*Bildung.* Bei der Zersetzung der Harnsäure durch Bleihyperoxid treten 2 Atome Sauerstoff von 2 At. dieses Oxids und 3 At. Wasser zu den Bestandtheilen der Urilsäure, wodurch sie sich zersetzt in 2 At. Kleesäure und 1 At. Allantoin, unter Freiwerden des Harnstoffs.



**Alloxan.** Formel:  $C_8N_4H_8O_{10}$ .

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
4 At. Stickstoff	=	354,080
8 At. Wasserstoff	=	49,918
10 At. Sauerstoff	=	1000,000
<hr/>		
1 At. Alloxan	=	2015,478

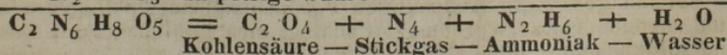
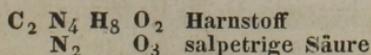
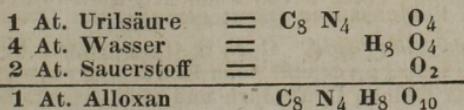
*Zersetzungsprodukt der Harnsäure.* *Synon.* Erythrische Säure von *Brunatelli*. Aufs neue entdeckt von *Wöhler* und *J. L.*

*Darstellung.* Man trägt nach und nach trockne Harnsäure (1 Th.) in (4 Th.) Salpetersäure von 1,41 bis 1,5 sp. Gew., worin sie sich unter Wärmeentwicklung und Aufbrausen löst (starke Erhitzung muß so-

viel als möglich durch Abkühlung und langsames Eintragen der Harnsäure vermieden werden). Es bilden sich sogleich in der Mischung weisse, glänzende, körnige Kristalle, zu denen nach und nach die ganze Flüssigkeit erstarrt. Den erhaltenen Brei bringt man zuerst auf einen Glastrichter, und nach dem Abfließen der Flüssigkeit auf einen trocknen, porösen Ziegelstein, wo man ihn vollkommen trocken werden läßt. Durch Auflösung in heissem Wasser und neue Kristallisationen reinigt man die Kristalle.

**Eigenschaften.** Aus einer warmen, nicht ganz gesättigten Auflösung des Alloxans erhält man beim Abkühlen zollgroße, farblose, durchsichtige, diamantglänzende Kristalle, deren Form ein Rhomben-octaeder ist; die Kristalle verwittern rasch, verlieren 25 p. c. = 6 Atome Wasser und verwandeln sich bei schwachem Erwärmen unter Wasserverlust in wasserfreies Alloxan, welches die gebildeten Höhlungen großer Kristalle ausfüllt. Läßt man eine heiss gesättigte Auflösung von Alloxan in der Wärme kristallisiren, so erhält man direkt aus der Flüssigkeit wasserfreies Alloxan in schiefen geschobenen Prismen, welche als an den Enden abgestumpfte Rhomboidal-octaeder erscheinen. Es ist sehr löslich in Wasser, von ekelhaftem Geruch, die Auflösung schmeckt schwach zusammenziehend salzig, sie röthet die Pflanzenfarben und färbt die Haut purpurfarben. Mit Alkalien zusammengebracht entsteht Alloxansäure; mit Alkalien gekocht zerlegt es sich in Harnstoff und Mesoxalsäure. Mit Bleihyperoxid erwärmt, wird es zersetzt in Harnstoff und kohlen-saures Bleioxid, dem Spuren von klesauem beigemischt sind. Mit Zink und Salzsäure, mit Zinnchlorür oder mit Schwefelwasserstoff in Berührung, entsteht daraus *Alloxantin*; zerlegt sich mit freiem Ammoniak in *Mykome-linsäure*, mit Salpetersäure in *Parabansäure*, mit Schwefelsäure und Salzsäure in *Alloxantin*, mit schwefeliger Säure und Ammoniak in *thionursau-res Ammoniak*; mit Alloxantin und Ammoniak in *Murexid*. Mit einem Eisenoxidulsalz und Alkali zusammengebracht bildet es eine indigblaue Flüssigkeit; unverbinderbar ohne Zersetzung mit Metalloxiden.

**Bildung.** Die Erzeugung des Alloxans und der andern Produkte, die hierbei auftreten, sind abhängig von zwei, neben einander stattfindenden, Zersetzungsweisen, nemlich von der *Verwandlung der Urilsäure in Alloxan* und von der *Zersetzung des Harnstoffs mit salpetriger Säure*. Zu einem Atom Urilsäure treten die Elemente von 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure, es wird Alloxan und salpetrige Säure gebildet; letztere zerlegt sich mit dem Ammoniak des Harnstoffs in salpetrig-saures Ammoniak und freie Cyansäure; salpetrig-saures Ammoniak zerfällt beim Erwärmen in Stickgas und Wasser; Cyansäure zerlegt sich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak, welches letztere sich mit freier Salpetersäure verbindet.



Sehr häufig ist es der Fall, dafs man bei der Auflösung des rohen Alloxans zum Behuf einer Reinigung durch Kristallisation gleichzeitig Alloxantin erhält, was sich durch kaltes Wasser sehr leicht vom Alloxan trennen läßt. (s. Alloxantin.)

## Alloxansäure.

Formel der wasserfreien Säure:  $C_4 N_2 H_2 O_4$ .

4 At. Kohlenstoff	= 305,74
2 At. Stickstoff	= 177,04
2 At. Wasserstoff	= 12,48
4 At. Sauerstoff	= 400,00
<hr/>	
1 At. wasserfr. Alloxansäure	= 895,26

Entdeckt von Wöhler und J. L. *Verwandlungsprodukt des Alloxans mit Alkalien.* — *Bildung:* Beim Zusammenbringen von Alloxan und ätzenden Alkalien. *Darstellung:* Durch Zersetzung des alloxansäuren Baryts mit Schwefelsäure. *Eigenschaften:* Sehr saure Flüssigkeit, welche bei gelindem Abdampfen in concentrisch gruppirten Nadeln kristallisirt; löst Zink auf unter Entwicklung von Wasserstoffgas, wird durch Schwefelwasserstoff nicht verändert, schlägt für sich Silber-salze, Baryt- und Kalksalze nicht nieder. Die wasserfreie Alloxansäure enthält die Bestandtheile eines halben Atoms Alloxan minus 1 Aeq. Wasser.

## Alloxansäure und Metalloxyde.

Die Alloxansäure neutralisirt die Alkalien vollkommen, zerlegt die kohlen-sauren Salze, giebt, mit Ammoniak neutralisirt, mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der beim Kochen erst gelb, sodann schwarz wird, unter lebhaftem Aufbrausen; die mit Ammoniak im Ueberschuss versetzte Alloxansäure bringt in Kalk-, Strontian- und Baryt-Salzen weisse gelatinöse Niederschläge hervor, die sich in vielem Wasser vollkommen, und leicht in Säuren lösen. Auflösungen von neutralem alloxansäurem Kalk, Baryt und Strontian trüben sich beim Sieden, es fällt ein Gemenge von mesoxalsäuren, kohlen-sauren und alloxansäuren Salzen dieser Basen nieder, während Harnstoff und Mesoxalsäure gebildet wird.

*Alloxansaurer Baryt.* Formel:  $C_4 N_2 H_2 O_4$ , BaO + 4aq. *Darstellung:* In eine auf 60° erwärmte Auflösung von Alloxan in Wasser gießt man Barytwasser; es entsteht bei jedem Zusatz ein weisser Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst; man hört mit dem Zusatz des Barytwassers auf, sobald er nicht mehr verschwindet, und läßt nun erkalten. Die von den Kristallen abge-gossene Flüssigkeit wird nach vorherge-gangenen Erwärmen mit Barytwasser auf dieselbe Weise behandelt, so lange man noch Kristalle erhält. *Eigenschaften:* Durchsichtige kurze Nadeln oder perlmutterglänzende Schuppen, die bei 100° milchweiss werden, wobei sie 3 Atome Wasser verlieren, bei 150° werden sie wasserfrei. Schwerlöslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser; hinterläßt nach dem Glühen kohlen-sauren Baryt gemengt mit Cyanbarium.

*Alloxansäures Silberoxyd.*  $C_4 N_2 H_2 O_4$  + AgO. Weiszer, in Wasser unlöslicher Niederschlag; verpufft beim Erwärmen schwach; der Rückstand giebt bei weiterem Glühen Cyansäure und metallisches Silber.

## Mesoxalsäure.

Wenn gesättigte Auflösungen von alloxansäurem Baryt oder Strontian zum Sieden erhitzt werden, so schlägt sich kohlen-saurer, mesoxalsaurer und alloxansaurer Baryt oder Strontian nieder, die Flüssigkeit giebt alsdann beim Abdampfen kristallinische Rinden, welche mit Alkohol behandelt an diesen Harnstoff abgeben, während mesoxalsaurer Baryt zurückbleibt. Wird in eine kochende Auflösung von essigsäurem Bleioxyd tropfenweise eine Alloxanlösung gegossen, so entsteht ein sehr schwerer körniger Niederschlag von mesoxalsäurem Bleioxyd: während in der Flüssigkeit kein anderes Produkt als Harnstoff enthalten ist. Aus diesem Bleisalz läßt sich durch Schwefelsäure die Mesoxalsäure darstellen; sie ist in Auflösung sehr sauer, röthet die Pflanzenfarben, ist kristallisirbar, giebt bei Zusatz von

Ammoniak, wie die Alloxansäure, mit Baryt- und Kalk-Salzen Niederschläge, welche in Säuren und vielem Wasser löslich sind; sie läßt sich kochen und abdampfen, ohne Veränderung zu erfahren. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Silbersalze, mit denen sie nach der Neutralisation mit Ammoniak einen gelblichen Niederschlag giebt, der bei gelinder Erwärmung unter heftigem Aufbrausen zu Metall reducirt wird.

Das erwähnte Bleisalz gab bei der Analyse 80,4 p. c. Bleioxid, es enthält eine kleine Beimischung von einer stickstoffhaltigen Materie, wahrscheinlich cyan- oder cyanursäures Bleioxid, von dem es nicht befreit werden konnte. Die sehr wahrscheinliche Zusammensetzung des Bleisalzes wird durch die Formel  $C_3O_4 + 2PbO$  ausgedrückt, wornach sich ihre Bildung aus Alloxan und Alloxansäure leicht erklären läßt.

Von 1 At. Alloxan =  $C_3N_4H_8O_{10}$  trennt sich

1 At. Harnstoff =  $C_2N_4H_8O_2$ , so daß die Bestandtheile von 2 At.

wasserfr. Mesoxalsäure =  $C_6O_8$  übrig bleiben.

Der oben erwähnte mesoxalsäure Baryt enthält 56 p. c. Baryt, woraus sich als wahrscheinliche Zusammensetzung die Formel  $C_3O_4 + \begin{matrix} BaO \\ aq \end{matrix}$  erschließen läßt.

### Mykomelinsäure.

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
8 At. Stickstoff	=	708,160
10 At. Wasserstoff	=	62,397
5 At. Sauerstoff	=	500,000
<hr/>		
1 At. Mykomelinsäure	=	1882,037

*Zersetzungsprodukt des Alloxans mit Ammoniak.* Entdeckt von Wöhler und J. L. Wahrscheinliche Formel:  $C_8N_8H_{10}O_5$ . *Darstellung:* Alloxanlösung wird mit überschüssigem Ammoniak zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuß übersättigt und einige Minuten aufgekocht. Frisch gefällt stellt die Mykomelinsäure einen gelben, galertartigen Niederschlag dar, der zu einem porösen gelben Pulver austrocknet, in kaltem Wasser schwer, in heißem leichter löslich; die Auflösung reagirt deutlich sauer, sie zersetzt die kohlen-sauren Alkalien, löst sich in Aetzalkalien leicht, beim Kochen damit wird sie zersetzt unter Ammoniakentwicklung; bildet mit Silberoxid eine gelbe, im Wasser unlösliche Verbindung. *Bildung:* 1 At. Alloxan zerlegt sich mit 2 Aeq. Ammoniak in 1 At. Mykomelinsäure und 5 At. Wasser.

### Parabansäure.

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
4 At. Stickstoff	=	354,08
4 At. Sauerstoff	=	400,00
2 At. Wasser	=	224,96
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Parabansäure	=	1437,65

*Zersetzungsprodukt der Harnsäure und des Alloxans mit Salpetersäure.* Entdeckt von Wöhler und J. L. Formel der kristallisirten Säure  $C_6N_4O_4 + 2aq$ . *Darstellung:* Man erhitzt 1 Th. Harnsäure oder 1 Th. Alloxan mit 8 Theilen mälsig concentrirter Salpetersäure, dampft bis zum starken Syrup ab und läßt die Flüssigkeit ruhig stehen, wonach sich darin farblose blätterige Kristalle bilden, die man durch neue Kristallisationen reinigt. *Eigenschaften:* Farblose, durchsichtige, dünne sechsseitige Säulen, von sehr saurem, der Kleesäure sehr ähnlichen Geschmack, löst sich im Wasser leicht, verwittert weder an der Luft noch in der Wärme, schmilzt beim Erhitzen, ein Theil sublimirt ein anderer zersetzt sich unter Entwicklung von Blausäure. Die kalt mit Ammoniak neutralisirte Säure

giebt mit Silbersalzen einen weissen Niederschlag, welcher 70,62 p. c. Silberoxid enthält, mit Ammoniak in Auflösung erwärmt verwandelt sie sich in Oxalursäure. *Bildung*: 1 At. Harnsäure zerlegt sich beim Hinzutreten von 2 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff aus der Salpetersäure in 2 At. Kohlensäure, 1 At. Parabansäure und 1 At. Harnstoff, der mit freigeordener salpetriger Säure die früher beschriebene Zersetzung erfährt. 1 At. Allozan zerfällt mit 2 At. Sauerstoff in 2 At. Kohlensäure, 4 At. Wasser und 1 At. Parabansäure.

*Oxalursäure.* Formel:  $C_6 N_4 H_6 O_7 + aq.$

6 At. Kohlenstoff	=	458,61
4 At. Stickstoff	=	354,08
6 At. Wasserstoff	=	37,44
7 At. Sauerstoff	=	700,00
1 At. Wasser	=	112,48
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Oxalursäure	=	1662,61

*Zersetzungsprodukt der Parabansäure.* Entdeckt von Wöhler und J. L. *Darstellung*: Eine gesättigte Auflösung von oxalursäurem Ammoniak in heissem Wasser wird mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure vermischt und rasch abgekühlt, wo die Oxalursäure in Gestalt eines weissen kristallinischen Pulvers niederfällt; es wird mit kaltem Wasser so lange gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt in Kalksalzen Niederschläge hervorbringt, die sich in der Wärme oder durch zugegebenes Wasser vollkommen lösen. *Eigenschaften*: Blendend weisses, kristallinisches, lockeres Pulver von saurem Geschmack; röthet die Pflanzenfarben, bildet mit Ammoniak neutralisirt in Silbersalzen einen weissen Niederschlag, der sich in der Siedhitze vollkommen löst. Zerlegt sich beim Kochen mit Wasser vollkommen in freie Kleesäure und kleesauren Harnstoff. *Bildung*: Die Oxalursäure entsteht, wenn zu den Bestandtheilen der Parabansäure 2 At. Wasser treten. Die kristallisirte Oxalursäure enthält ferner die Elemente von 2 At. Oxalsäure und 1 At. Harnstoff; sie kann als Harnsäure betrachtet werden, worin die Urilsäure ersetzt ist durch Kleesäure.

*Oxalursäures Ammoniak*,  $C_6 N_4 H_6 O_7 + N_2 H_6 + aq.$  Dieses Salz entsteht entweder direkt beim Auflösen und Erhitzen der Parabansäure mit Ammoniak, oder vortheilhafter durch Uebersättigung einer frisch bereiteten Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure mit Ammoniak und Abdampfen. Die Flüssigkeit nimmt hierbei anfänglich eine Purpurfarbe an, die beim Abdampfen wieder verschwindet; bei einem gewissen Grad der Concentration erkaltet, liefert diese Flüssigkeit gelbe, sternförmig vereinigte, harte Nadeln, die man durch neue Kristallisationen und Behandlung mit Kohle farblos erhält. *Eigenschaften*: Das oxalursäure Ammoniak kristallisirt in seidenglänzenden, sternförmig vereinigten, feinen Nadeln; ist in heissem Wasser leicht, in kaltem schwerlöslich; die Auflösung ist ohne Reaction auf Pflanzenfarben, sie läßt sich kochen und abdampfen ohne Veränderung; das trockne Salz verliert bei  $120^\circ$  nichts an seinem Gewichte, in höherer Temperatur wird es unter starker Blausäureentwicklung zersetzt. Säuren scheiden aus einer concentrirten Lösung Oxalursäure kristallinisch ab.

### *Oxalursäure und Metalloxyde.*

Die Oxalursäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche, mit den alkalischen Erden schwerlösliche Salze. Concentrirte Auflösungen von oxalursäurem Ammoniak und Chlorcalcium oder Chlorbarium mit einander vermischt, setzen nach einiger Zeit glänzende durchsichtige Blättchen oder Nadeln von oxalursäurem Baryt oder Kalk ab; die Auflösung der letzteren im Wasser giebt, mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, basische Salze in Gestalt durchscheinender gallertartiger Niederschläge, die sich in vielem Wasser lösen.

*Oxalursäures Silberoxid.* Dieses Salz erhält man, wenn siedende Auflösungen von oxalursäurem Ammoniak und salpetersäurem Silberoxid mit einander vermischt werden, nach dem Erkalten der Flüssigkeit; es bildet lange seidenglänzende wasserfreie Nadeln, welche in hoher Temperatur, ohne zu verpuffen, zersetzt werden.

*Thionursäure.* Formel:  $C_8 N_6 H_{14} O_{14} S_2$ .

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
6 At. Stickstoff	=	531,120
14 At. Wasserstoff	=	87,356
14 At. Sauerstoff	=	1400,000
2 At. Schwefel	=	402,320
<hr/>		
1 At. wasserhalt. Thionursäure	=	3032,276

*Zweibasische Säure;* entdeckt von *Wöhler* und *J. L.* Entsteht beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Alloxan.

*Darstellung.* Aus dem thionursäuren Bleioxid mit Schwefelwasserstoffsäure.

*Eigenschaften.* Weiße kristallinische Masse, ohne regelmäßige Form; luftbeständig, leichtlöslich im Wasser, von saurem Geschmack, röthet stark die blauen Pflanzenfarben; die gesättigte Auflösung zum Sieden erhitzt, erstarrt zu einem weißen kristallinischen Brei von Uramil, was niederfällt; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung freie Schwefelsäure. Die Thionursäure enthält die Elemente von 1 At. Alloxan, 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. schwefliger Säure; das Uramil läßt sich betrachten als eine Verbindung von Alloxan minus 2 At. Sauerstoff, nemlich von Urilsäure, mit 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser; beim Erhitzen der Auflösung der Thionursäure treten 2 At. Sauerstoff von 1 At. Alloxan an die beiden Atome schwefliger Säure, welche hierdurch in Schwefelsäure übergehen, während die Elemente der Urilsäure, Ammoniak und Wasser, zu Uramil zusammentreten.

*Thionursäures Ammoniak.* *Zusammensetzung:* 1 At. Thionursäure + 2 Aeq. Ammoniak + 4 aq. *Darstellung:* Man vermischt eine Lösung von Alloxan kalt mit einem Ueberschufs von wässriger schwefliger Säure, gießt sodann eine Auflösung von kohlen-säurem Ammoniak hinzu, so lange noch ein bemerkbares Aufbrausen entsteht, versetzt die Flüssigkeit nun mit einem Ueberschufs von reinem Ammoniak und erhält sie  $\frac{1}{2}$  Stunde lang im Sieden. Nach dem Erkalten kristallisirt daraus thionursäures Ammoniak, was man auswäscht und trocknet. *Eigenschaften:* Stark perlmutterglänzende, vierseitige Kristallschuppen, welche bei  $100^\circ$  rosenroth werden, indem sie 6 p. c. = 2 At. Kristallwasser verlieren; schwerlöslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser. Beim Erhitzen der Auflösung dieses Salzes, unter Zusatz von verdünnter Mineralsäure, erleidet es die nemliche Zersetzung wie die Thionursäure für sich. Mit salpetersäurem Silberoxid vermischt, wird nach einiger Zeit metallisches Silber spiegelglänzend niedergeschlagen. Wird eine Auflösung dieses Salzes mit weniger Schwefelsäure versetzt, als zur Neutralisation des darin enthaltenen Ammoniaks erforderlich ist, und im Wasserbade abgedampft, so erhält man ein, in weichen, weissen, sehr dünnen Nadeln kristallisirendes, saures thionursäures Ammoniak, was beim Kochen für sich in Ammoniak und Uramilsäure zerfällt.

### *Thionursäure und Metalloxyde.*

Die Thionursäure bildet mit den Alkalien leichtlösliche, kristallisirbare, mit den alkalischen Erden im Wasser schwer- oder unlösliche, leicht in verdünnten Säuren lösliche Salze, welche im Allgemeinen 1 At. Säure und 2 Aeq. Metalloxyd enthalten. Alle diese Salze entwickeln, mit concentrirter Schwefelsäure übergossen und erwärmt, reichlich schweflige Säure; mit Kalihydrat geschmolzen entsteht schwefligsaures Kali.

**Thionursaurer Kalk.** *Darstellung:* Durch Vermischen einer warmen Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit salpetersaurem Kalk. Kurze, feine, seidenglänzende Prismen.

**Thionursaurer Baryt.** Die Barytsalze werden durch thionursaurer Salze, selbst in sehr verdünnten Lösungen, in dicken, gallertartigen Flocken niedergeschlagen, die sich leicht in Säuren lösen.

**Thionursaures Bleioxid.** Dicker gelatinöser Niederschlag, der sich in der warmen Flüssigkeit schnell in feine, kurze, weisse Nadeln verwandelt; beim Trocknen werden sie unter Wasserverlust rosenroth. Giebt bei der trocknen Destillation neben Harnstoff ein eigenthümliches, in großen breiten Tafeln kristallisirendes Produkt.

**Thionursaures Zinkoxid.** Kleine, warzenförmige, citrongelbe Kristallaggregate.

**Uramil.** Formel:  $C_8 N_6 H_{10} O_6$ .

8 At. Kohlenstoff	=	611,480
6 At. Stickstoff	=	531,120
10 At. Wasserstoff	=	62,398
6 At. Sauerstoff	=	600,000
1 At. Uramil	=	1804,998

**Zersetzungsprodukt der Thionursäure.** Entdeckt von Wöhler u. J. L. *Darstellung.* Man vermischt eine kalt gesättigte, kochend heisse Auflösung von thionursaurem Ammoniak mit Salzsäure, bis dafs sie stark sauer reagirt, erhitzt bis schwache Trübung bemerkbar ist und läfst langsam erkalten; oder eine kochend gesättigte Auflösung des nemlichen Salzes wird mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure vermischt und so lange im Sieden erhalten, bis das Ganze zu einem weissen Brei erstarrt.

**Eigenschaften.** Federförmig vereinigte, dünne, harte Nadeln, oder feines, aus kleinen, seidenglänzenden Nadeln bestehendes, leichtes, lockeres, an der Luft und in der Wärme rosenroth werdendes Pulver, in kaltem Wasser unlöslich, wenig löslich in kochendem, löslich in Ammoniak und Aetzalkalien in der Kälte, und daraus wieder unverändert fällbar durch Säuren. Die Auflösung des Uramils in Ammoniak und Kali färbt sich an der Luft purpurroth und setzt metallisch grüne glänzende Kristallnadeln ab. Wird beim Kochen mit Kalilauge unter Ammoniakentwicklung zersetzt in Uramilsäure; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus fällbar durch Wasser; zerlegt sich beim Kochen mit verdünnten Säuren, ähnlich wie mit Kalilauge. Beim Kochen mit Quecksilber- und Silberoxid verwandelt es sich in Murexid, während die Oxide reducirt werden. Mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, verwandelt es sich in Alloxan unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von salpetersaurem Ammoniak.

**Bildung.** Bei der Zersetzung des thionursauren Ammoniaks trennen sich von diesem Körper die Elemente von 2 At. schwefelsaurem Ammoniak. Das Uramil kann betrachtet werden als Harnsäure, in welcher der Harnstoff ersetzt ist durch 1 Aeq. Ammoniak und 2 At. Wasser.

**Uramilsäure.** Formel:  $C_{16} N_{10} H_{20} O_{15}$ .

16 At. Kohlenstoff	=	1222,960
10 At. Stickstoff	=	885,200
20 At. Wasserstoff	=	124,795
15 At. Sauerstoff	=	1500,000
1 At. Uramilsäure	=	3732,955

**Zersetzungsprodukt des Uramils.** Entdeckt von Wöhler und J. L.

**Darstellung.** Eine kalt gesättigte Auflösung von thionursaurem Ammoniak in Wasser wird mit etwas Schwefelsäure vermischt, im Wasserbade abgedampft, wo sich nach einiger Zeit die Uramilsäure in durchsichtigen glasglänzenden Prismen abscheidet. Erhält man hierbei einen weissen, breiförmigen Absatz, der, in etwas wässrigem Ammoniak gelöst, nach dem Erkalten Kristalle von thionursaurem Ammoniak giebt, so enthielt er saures thionursaures Ammoniak, was zum zweitenmal mit etwas Schwefelsäure wie zuvor behandelt werden mufs.

**Eigenschaften.** Farblose, 4seitige Prismen oder feine seidenglänzende Nadeln; löslich in 6—8 Theilen kaltem, in seinem dreifachen Gewicht kochendem Wasser; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte; die Auflösung reagirt schwach sauer, wird beim Erhitzen schwach rosenroth. Löst sich ohne Färbung und Gasentwicklung in concentrirter Schwefelsäure. Wird beim Auflösen und Kochen in concentrirter Salpetersäure gelb und hinterlässt beim Abdampfen weisse, kristallinische, sehr schwer lösliche, schuppige oder körnige Kristalle, welche, von Alkalien aufgenommen, beim Zusatz von Essigsäure wieder gefällt werden.

**Bildung.** Von 2 Atomen Uramil trennen sich die Elemente von 1 Aeq. Ammoniak, an dessen Stelle 3 At. Wasser treten.

### Uramilsaure Salze.

Die Uramilsäure bildet mit Ammoniak und Alkalien lösliche kristallisirbare Salze; Kalk- und Baryt-Salze werden davon im freien Zustande nicht gefällt, bei Zusatz von Ammoniak entstehen weisse Niederschläge, die in vielem Wasser wieder verschwinden. Uramilsaures Ammoniak bringt in salpetersaurem Silberoxid einen dicken weissen Niederschlag hervor, welcher 63—64 p. c. Silber hinterlässt.

*Alloxantin.* Formel:  $C_8 H_4 N_{10} O_{10}$ .

8 At. Kohlenstoff	=	611,48
4 At. Stickstoff	=	354,08
10 At. Wasserstoff	=	62,39
10 At. Sauerstoff	=	1000,00
<hr/>		
1 At. Alloxantin	=	2027,95

Als Zersetzungsprodukt der Harnsäure mit Salpetersäure zuerst von *Prout* beobachtet; entsteht ebenfalls durch die Einwirkung von Chlor auf Harnsäure, ferner aus dem *Alloxan*, wenn es mit reducirenden Materien zusammengebracht wird (*Wöhler* und *J. L.*).

**Darstellung aus Harnsäure:** Harnsäure wird mit 32 Th. Wasser zum Sieden gebracht, sodann verdünnte Salpetersäure nach und nach hinzugesetzt, bis sie vollkommen gelöst ist, die Flüssigkeit auf  $\frac{2}{3}$  abgedampft, wo sie nach wenigen Stunden oder Tagen Kristalle von Alloxantin absetzt, die man durch neue Kristallisationen reinigt. **Aus Alloxan:** In reichlicher Menge erhält man es, wenn in eine Auflösung von Alloxan Schwefelwasserstoffsäure geleitet wird, wo sich zuerst Schwefel, sodann ein kristallinischer Brei von Alloxantin absetzt, den man durch Auflösung in heissem Wasser vom Schwefel trennt; die Auflösung liefert beim Abdampfen und Erkalten reines Alloxantin; es kann ebenfalls durch Zusammenbringen einer Alloxanlösung mit Zink und Salzsäure gebildet werden, wobei Ueberschuss von Säure zu vermeiden ist; oder durch Auflösen und Kochen von Alloxan in mäfsig concentrirter Schwefelsäure und Erkalten. Setzt man eine Alloxanlösung der Wirkung einer galvanischen Säule aus, so entwickelt sich an dem positiven Pol Sauerstoffgas, und an dem negativen setzt sich Alloxantin in kristallinischen Krusten an.

**Eigenschaften.** Schiefe, vierseitige, kurze Säulen, dem zwei- und eingliedrigeren Systeme angehörend; der stumpfe Winkel der Basis beträgt 105°. Die Kristalle sind farblos, oder schwach gelblich, an ammoniakhaltiger Luft werden sie roth, metallisch grün schillernd, hart, leicht in

Pulver zu verwandeln; verliert bei 100° nichts an seinem Gewichte, bei 150° verliert es 15,4 p. c. (3 At.) Wasser; schwerlöslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, die Auflösung röthet Lackmus; geht beim Erwärmen mit Zusatz von Chlorwasser in Alloxan über; sie giebt mit Silbersalzen einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber; durch Alkalien wird es zersetzt, Barytwasser bringt darin einen veilchenblauen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen farblos wird und verschwindet.

**Bildung.** Bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Harnsäure wird von der Urilsäure nur ein Atom Sauerstoff aufgenommen, es entsteht daraus beim Hinzutreten der Elemente von 5 At. Wasser 1 Atom Alloxantin und Untersalpetersäure,  $N_2 O_4$ , die in Berührung mit Wasser in  $\frac{1}{2}$  salpetrige Säure und  $\frac{1}{2}$  Salpetersäure zerfällt; die erstere zerlegt sich mit der Hälfte des freigewordenen Harnstoffs, wie beim Alloxan beschrieben wurde, die andere Hälfte des Harnstoffs geht in salpetersauren Harnstoff über; bei der Darstellung aus Alloxan wird 1 At. seines Sauerstoffs durch den Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs, unter Fällung von Schwefel, in Wasser verwandelt, was mit den übrigen Elementen verbunden bleibt. Beim Kochen von Alloxan mit Schwefelsäure zerlegen sich zwei Atome in 1 At. Alloxantin, 3 At. Kleesäure, 1 Aeq. Ammoniak und 1 Aeq. Cyansäure, welche letztere hierbei mit den Bestandtheilen von 3 At. Wasser in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt. Wird eine Auflösung von Alloxan, anstatt sie mit Zink und Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung zu lassen, zum Sieden erhitzt und darin einige Zeit erhalten; so erhält man beim Erkalten gelbe, körnige, glänzende, in heißem Wasser sehr schwer lösliche Kristalle, in ihrem Verhalten wesentlich vom Alloxantin abweichend.

**Zersetzungsprodukte des Alloxantins.** Leitet man durch eine kochende Auflösung von Alloxantin Schwefelwasserstoffgas, so erfolgt eine weitere Fällung von Schwefel; die Flüssigkeit wird stark sauer und giebt mit kohlen Säurem Ammoniak versetzt nach dem Erkalten eine reichliche Menge eines weissen, in feinen, seidenglänzenden, an der Luft auf 100° erwärmt blutroth werdenden, Nadeln kristallisirten Ammoniaksalzes, welches nach der Formel  $C_8 N_6 H_{14} O_8$  zusammengesetzt ist, und das man als eine Verbindung von Urilsäure,  $C_8 N_4 O_4$ , mit 1 Aeq. Ammoniak,  $N, H_6$ , und 4 At. Wasser betrachten kann. Die Säure in diesem Salze scheint sich in dem Momente, wo sie von dem Ammoniak, was damit verbunden ist, getrennt wird, in mannigfaltige neue Produkte zu zerlegen. Man hat der Säure selbst, da ihr Verhalten in der Vorstellung von dem der Urilsäure abweicht, den Namen *Dialursäure* gegeben. Einen der aus ihrer Zersetzung hervorgehenden Körper erhält man, wenn das Ammoniaksalz in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aufgelöst und an der Luft eine Zeitlang stehen gelassen wird; es kristallisirt aus dieser Auflösung in farblosen, harten Kristallen, die in ihrem chemischen Verhalten vollkommen mit Alloxantin übereinstimmen, aber in der Kristallform von demselben abweichen; man hat es *dimorphes Alloxantin* genannt. Der nemliche Körper wird gebildet, wenn Uramil oder Uramilsäure mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt werden.

Wird eine gesättigte heisse Auflösung von Alloxantin mit Salmiaklösung vermischt, so färbt sie sich augenblicklich purpurroth, die Farbe verschwindet nach einigen Augenblicken, indem sich die Flüssigkeit trübt und glänzende, farblose Schuppen von Uramil absetzt, die beim Trocknen rosenroth werden; dasselbe geschieht mit essigsauren, kleesäuren und anderen Ammoniaksalzen; die Flüssigkeit enthält nach der Zersetzung Alloxan und freie Salzsäure. Zwei Atome Alloxantin und 1 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 1 At. Uramil, 1 At. Alloxan und 4 At. Wasser.

Wird eine Alloxantinlösung mit reinem Ammoniak erwärmt, so entsteht anfänglich Uramil und mykomelinsaures Ammoniak, die durch weitere Einwirkung von Ammoniak und Luft weitere Veränderungen erfahren.

Läfst man eine kalt bereitete Auflösung von Alloxantin in Ammoniak an der Luft langsam verdampfen, so wird Sauerstoff absorbirt, und man erhält eine Kristallisation von oxalursauerm Ammoniak. 3 At. Alloxantin, 7 At. Sauerstoff und 6 Aeq. Ammoniak enthalten die Elemente von 4 At. oxalursauerm Ammoniak und 5 At. Wasser.

Erwärmt man *Silberoxid* mit Alloxantin, so entsteht unter Reduction des Oxids ein Aufbrausen; in der Flüssigkeit ist reines oxalursaueres Silberoxid enthalten: 3 At. Sauerstoff aus dem Silberoxid zerlegen sich hierbei mit 1 At. Alloxantin in 1 At. Wasser, 2 At. Kohlensäure und 1 At. Oxalursäure, die sich mit freiem Silberoxid verbindet.

*Quecksilberoxid* wird von Alloxantin ohne Gasentwicklung gelöst, die Flüssigkeit scheint alloxansaueres Quecksilberoxidul zu enthalten.

*Bleihyperoxid* zerlegt sich, mit Alloxantin und Wasser gekocht, in Harnstoff und kohlen-saures Bleioxid.

*Murexid.* Formel:  $C_{12} N_{10} H_{12} O_8$ .

12 At. Kohlenstoff	==	917,220
10 At. Stickstoff	==	885,200
12 At. Wasserstoff	==	74,877
8 At. Sauerstoff	==	800,000
<hr/>		
1 At. Murexid	==	2677,297

*Synon.* Purpursaueres Ammoniak. — Von *Prout* entdeckt.

*Darstellung.* Man erhitzt ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxid und Uramil mit 36 — 40 Theilen Wasser unter Zusatz einer höchst geringen Menge Aetzammoniak; nachdem die Flüssigkeit eine satte Purpurfarbe angenommen hat, wird sie filtrirt und der Ruhe überlassen, wo Murexid kristallisirt. Oder man löst Uramil in der Wärme in Ammoniak und setzt der auf 70° erkalteten Flüssigkeit Alloxan zu, bis nur schwache alkalische Reaction bemerkbar ist. Oder man löst Harnsäure in verdünnter Salpetersäure, dampft ab bis die Flüssigkeit eine zwiebelrothe Farbe angenommen hat, läfst sie auf 70° erkalten, und vermischt sie nun mit verdünntem wässrigem Ammoniak, bis freies Ammoniak durch den Geruch bemerkbar ist; bei diesem Zeitpunkt verdünnt man die Flüssigkeit mit 1/2 Vol. kochendem Wasser und läfst erkalten. (Es ist gut, bei Anwendung dieser Methode von Zeit zu Zeit die Harnsäurelösung einer Probe durch Sättigung einer kleinen Quantität zu unterwerfen; wird sie nach dem Ammoniakzusatz trübe und läfst sie ein rothes Pulver fallen, so muß der Harnsäurelösung in der Wärme etwas Salpetersäure zugesetzt werden; setzt sie einen gelben, schleimähnlichen Niederschlag ab, so erhält man aus dieser Auflösung nur dann Murexid, wenn man etwas Schwefelwasserstoff durchleitet.) — Oder man versetzt eine kochend gesättigte Auflösung von Alloxantin mit Ammoniak im Ueberschuss, bis der entstehende Niederschlag von Uramil sich wieder löst, bringt nun eine Auflösung von Alloxan hinzu, so dafs nur eine schwach alkalische Reaction bleibt, und läfst erkalten. — Oder man erhitzt Alloxantin mit Salmiak oder kleesauerm Ammoniak, setzt nach der Bildung des Uramils bis zur Auflösung Aetzammoniak und sodann Alloxan zu. Das Murexid entsteht noch bei einer Menge von Prozessen; beim Zusammenbringen von vielen Harnsäure-Produkten mit Ammoniak, mit und ohne Gegenwart von Luft.

*Bildung.* Wenn zu 2 At. Uramil der Sauerstoff von 3 At. Quecksilberoxid tritt, so können daraus entstehen 1 At. Murexid, 1 At. Alloxansäure und 3 At. Wasser. Das Alloxan scheint in der Auflösung des Uramils in Ammoniak auf eine ähnliche Weise zu wirken, wie das Quecksilberoxid. 1 At. Alloxan, 2 At. Alloxantin und 4 Aeq. Ammoniak ent-

halten die Elemente von 2 At. Murexid und 14 At. Wasser. Eine Auflösung von Harnsäure in verdünnter Salpetersäure enthält vorzugsweise Alloxantin, Harnstoff und salpetersaures Ammoniak; wird sie abgedampft bis zum Erscheinen einer ziegelrothen Farbe, so ist ein Theil des Alloxantins durch die Einwirkung der freien Salpetersäure übergegangen in *Alloxan*, ein Theil des letzteren verwandelt sich in *Parabansäure*. Wenn nun Alloxan und Alloxantin sich gleichzeitig in einer Auflösung befinden, so entsteht beim Sättigen mit Ammoniak eine purpurrothe Flüssigkeit, aus der sich Kristalle von *Murexid* absetzen. Enthält die Harnsäurelösung Alloxantin im Ueberschuß, so sind die Kristalle von Murexid gemengt mit *Uramil*, bei einem Ueberschuß von Alloxan entsteht *mykometinsäures Ammoniak*, was ebenfalls mit Murexid niederfällt. Die vorhandene Parabansäure geht bei der Sättigung der Harnsäure-Lösung in *Oxalursäure* über, die man als oxalursäures Ammoniak beim Abdampfen der Mutterlauge kristallisirt erhält.

*Eigenschaften.* Das Murexid kristallisirt in kurzen 4seitigen Prismen, wovon zwei Flächen, wie die Flügeldecken der Goldkäfer, metallisch grünes Licht reflectiren. Bei durchfallendem Lichte sind die Kristalle granat-roth durchsichtig. Zerrieben stellt es ein braunrothes Pulver dar, welches unterm Polirstahl glänzend metallisch grün wird. Löst sich schwer in kaltem Wasser, nicht in Aether und Alkohol, leichter löslich in kochendem Wasser, aus dem es beim Erkalten unverändert kristallisirt; unlöslich in einer gesättigten Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak, löslich in Kalilauge mit prächtig indigblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Entwicklung von Ammoniak verschwindet; wird in festem Zustande oder in Auflösung durch alle Mineralsäuren zersetzt, unter Fällung glänzender Schuppen von Murexan; die Flüssigkeit enthält *Alloxantin*, *Ammoniak*, *Alloxan* und *Harnstoff*; zerlegt sich sogleich in Berührung mit Schwefelwasserstoff in *Alloxantin*, *Dialursäure* und *Murexan* unter Fällung von Schwefel. Gleiche Atomgewichte Alloxan, Alloxantin, Murexan, Harnstoff enthalten, wenn man 2 Aeq. Ammoniak hinzurechnet, die Elemente von 2 At. Murexid und 11 At. Wasser.

*Murexan* Formel:  $C_6 N_4 H_8 O_5$ .

6 At. Kohlenstoff	==	458,61
4 At. Stickstoff	==	354,08
8 At. Wasserstoff	==	49,91
5 At. Sauerstoff	==	500,00
<hr/>		
1 At. Murexan	==	1362,60

*Synonyme.* Purpursäure. *Zersetzungsprodukt des Murexids.* — Entdeckt von *Prout*.

*Darstellung.* Man löst Murexid in der Wärme in Kalilauge, erhitzt bis zum Verschwinden der blauen Farbe, und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure.

*Eigenschaften.* Seidenglänzende Schuppen, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak und Alkalien in der Kälte, ohne sie zu neutralisiren; löslich in concentrirter Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Eine Auflösung von Murexan in Ammoniak, der Luft ausgesetzt, wird purpurroth und setzt glänzende Kristalle von Murexan ab; bei Ueberschuß von Ammoniak wird die Flüssigkeit wieder farblos, sie enthält alsdann oxalursäures Ammoniak. Zwei Atome Murexan, 1 Aeq. Ammoniak und 3 At. Sauerstoff enthalten die Elemente von 1 At. Murexid und 3 At. Wasser; 1 At. Murexan, 3 At. Sauerstoff und 1 Aeq. Ammoniak sind die Bestandtheile von 1 At. oxalursäurem Ammoniak.

## Anhang zu den Harnsäureverbindungen.

*Harnoxid, Xanthicoxid.* Ein seltner Bestandtheil der *Blasensteine*; von *Marcet* darin zuerst entdeckt. Formel:  $C_5 N_4 H_4 O_2$ . *Darstellung:* Harnsteine, welche diese Materie enthalten, werden in Kalilauge gelöst und die Flüssigkeit mit Kohlensäure gesättigt, wo Harnoxid niederfällt. *Eigenschaften:* Weißer Niederschlag; beim Trocknen bläsgelbliche, harte Stücke, welche beim Reiben Wachsglanz annehmen; löst sich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, in geringer Menge in heißem Wasser, Salz- und Oxal-Säure. Löslich in concentrirter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe; Wasser bildet, zu dieser Lösung gegossen, keinen Niederschlag. Löslich in Salpetersäure, ohne Gasentwicklung; dampft man diese Auflösung ab, so bleibt ein citrongelber Rückstand, der mit Ammoniak sich nicht roth färbt und zum Theil sich in Wasser, leicht und vollkommen in Kali, in letzterem mit tief rothgelber Farbe löst, beim Abdampfen einen rothen Rückstand hinterlassend.

Die Harnsteine, worin *Harnoxid* enthalten ist, besitzen eine hellbraune oder braunglänzende Oberfläche; im Bruch blätterig, glänzend, ebenfalls braun oder dunkel fleischfarbig; beim Reiben und Schaben von Wachsglanz.

*Blasenoxid, Cysticoxid.* — *Organische Salzbase.* Von *Wollaston* entdeckt. — Seltner Bestandtheil der *Blasensteine*. Formel  $C_6 N_2 H_{12} O_4 S_2$ . *Darstellung:* Man löst den Harnstein in wässrigem Ammoniak und läßt das Filtrat an der Luft verdunsten, wo Blasenoxid krystallisirt. *Eigenschaften:* Bildet im Harnstein eine gelblichweiße, glänzende, verworren krystallisirte Masse; krystallisirt aus seiner Lösung in Kali beim Zusatz von Essigsäure in sechsseitigen Blättchen, aus Ammoniak in weißen, durchsichtigen Blättern. Zersetzt sich in der Wärme, liefert überriechende schwefel- und ammoniakhaltige Produkte. Löst sich leicht in Mineralsäuren, damit krystallisirbare Verbindungen bildend. Verbindet sich direkt mit Chlorwasserstoffsäure zu einem wasserfreien Salz, welches gleiche Aequivalente Basis und Säure enthält; das salpetersaure Salz enthält 1 At. Salpetersäure, 1 At. Cysticoxid und 2 At. Wasser, von welchen bei  $85^\circ$  die Hälfte abgeschieden wird. Löslich in reinen und kohlen-sauren Alkalien, beim Erwärmen damit, zuerst unter Entwicklung von Ammoniak, sodann beim Abdampfen unter Entwicklung eines leicht entzündlichen, mit blauer Flamme brennenden Gases vom Geruch des Schwefelkohlenstoffs, zersetzbar. Das Vorkommen des Blasenoxids ist so selten, daß über die Natur dieser merkwürdigen Materie keine Untersuchungen angestellt werden konnten.

III) Benzoyl. Formel:  $C_{14} H_{10} O_2$ . Symb. Bz.

14 At. Kohlenstoff	=	1070,090
10 At. Wasserstoff	=	62,397
2 At. Sauerstoff	=	200,000
1 At. Benzoyl	=	1332,487

§. 64. Mit *Benzoyl* bezeichnet man ein hypothetisches Radikal einer Reihe von Verbindungen, die aus dem flüchtigen Oel der bitteren Mandeln entspringen oder damit in einem gewissen Zusammenhange stehen. Das Bittermandelöl selbst ist in den meisten Kernen der Steinfrüchte, in den Blättern des Kirschlorbeers, in einer eigenthümlichen Verbindung, dem Amygdalin, enthalten, aus welcher man es auf den mannigfaltigsten Wegen gewinnen kann.