ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE.

JAHRGANG 1830, ELFTES STÜCK.

I. *Untersuchungen über die Cyansäure;* *von J. Liebig und F. Wöhler.*

Nach der für die chemische Theorie so folgenreichen Entdeckung des Cyans, machte man Versuche, seine so merkwürdige Analogie mit Chlor und mit Schwefel, auch in Beziehung auf den Sauerstoff weiter zu verfolgen, um eine Oxydationsstufe von diesem zusammengesetzten Radical aufzufinden. Der berühmte Entdecker des Cyans selbst, hatte schon diese Idee angeregt. Ganz der Analogie mit Chlor und Schwefel folgend, versuchte man, durch gegenseitige Einwirkung von Alkali und Cyan, eine Cyansäure zu erzeugen. Es gelang in der That, durch Auflösung von Cyangas in kaustischem Alkali, oder durch Glühen von Alkali in Cyangas, ein Gemenge von Cyanmetall und cyansaurem Alkali zu erhalten, und die Existenz einer Cyansäure war hierdurch so leicht zu beweisen, daß hierzu die damals angestellten, unvollständigen Versuche schon hinreichten *). Es wurden bald nachher noch andere Wege aufgefunden, wodurch sich diese Säure leicht und in größerer Menge erzeugen liefs. Man fand,

*) Dies. Ann. Bd. 71. S. 95.

dafs sie in Verbindung mit starken Basen, selbst in hoher Temperatur, eine grofse Beständigkeit besitzt, und in Folge dieses Umstandes war es möglich, sie auf einem ganz unerwarteten Wege und in solcher Menge zu bilden, dafs man sich zu ausgedehnteren Untersuchungen über ihre Natur hinreichendes Material verschaffen konnte. Diese andere Darstellungsweise bestand darin, dafs man ein Cyanmetall durch Glühen mit einem sauerstoffreichen Körper in cyansaures Metalloxyd verwandelte, ohne dafs hierdurch der Kohlenstoff des Cyans zu Kohlensäure oxydirt wurde. Hierzu eignete sich am besten ein Gemenge von Cyaneisenkalium mit salpetersaurem Kali, und ganz vorzüglich mit Mangansuperoxyd, aus welchem nach dem Glühen cyansaures Kali durch kochenden Alkohol ausgezogen und krystallisirt erhalten werden konnte *).

Allein alle Versuche, welche zur Isolirung dieser Säure angestellt wurden, mislangen, indem es sich bald ergab, dafs sie sich in dem Augenblick, wo man sie von einer Basis abschied, mit dem bei ihrer Abscheidung gegenwärtigen Wasser zersetzte, und dafs nur ein kleiner Theil, mit dem sich entwickelnden Kohlensäuregas entweichend, für kurze Zeit der Zersetzung entging, und sich durch einen höchst stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch zu erkennen gab. Ein wenig beständiger liefs sie sich durch Zersetzung ihres in Wasser suspendirten Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas erhalten **), und, wie es schien, mit einer bestimmten Proportion Wasser chemisch verbunden, jedoch auch nur von höchst geringer Beständigkeit, durch Zersetzung des trocknen Silbersalzes mittelst trocknen Chlorwasserstoffgases ***). — Die Producte von der Zersetzung der Cyansäure mit Wasser waren Ammoniak und Kohlensäure, und diese

*) Dies. Ann. Bd. 77. S. 117.

**) Kastner's Archiv, Bd. VI. S. 148.

***) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

Zersetzungsweise bot eine leichte Methode dar, ihre, schon im Voraus supponirte quantitative Zusammensetzung so zu bestimmn, wie sie sich auch durch später angestellte Analysen, im Einklang mit ihrem sämmtlichen Verhalten, vollkommen bestätigt hat *).

Bei näherer Untersuchung ihrer Salze wurde nachher die, für die organische Chemie vielleicht folgenreiche Entdeckung gemacht, dafs diese Cyansäure mit Ammoniak einen, nicht wieder in Cyansäure und Ammoniak zerlegbaren Körper, nämlich Harnstoff, erzeugt, oder auch umgekehrt, dafs der in dem Harn der Thiere vorkommende Harnstoff dieselbe Zusammensetzung hat, wie sie das cyausaure Ammoniak, nach der Berechnung aus der Sättigungscapacität der Säure, haben müfste, ohne dafs er die Natur eines Salzes hat **). — Nicht minder räthselhaft war die, mit der Geschichte der Cyansäure zusammenhängende, kurz zuvor entdeckte Thatsache, dafs der in dem Brugnatellischen Knallquecksilber enthaltene Körper eine Säure ist, welche, ungeachtet der verschiedensten Eigenschaften, genau dieselbe Zusammensetzung wie diese Cyansäure hat ***).

Nachdem es sich durch die Analysen ergeben hatte, dafs die Cyansäure aus gleichen Atomen Sauerstoff und Cyan zusammengesetzt sey, entdeckte *Serullas* eine Verbindung von Chlor mit Cyan, welche sich mit Wasser in Chlorwasserstoffsäure und eine feste, krystallisirte, mit Wasser sich nicht zersetzende Cyansäure verwandelte, die, nach seiner Analyse, auf 1 Atom Cyan 2 Atome Sauerstoff enthielt †). Mit Recht also schien dieser neuen Säure der Name *Cyansäure* zuzukommen, und die vorher bekannte *cyanige Säure* genannt werden zu müssen.

*) Dies. Ann. Bd. 77. S. 122.

**) Dies. Ann. Bd. 88. S. 253.

***) Dies. Ann. Bd. 77. S. 108.

†) Dies. Ann. Bd. 90. S. 450.

Bei näherer Untersuchung der Eigenschaften des mit diesem Gegenstande in so naher Beziehung stehenden Harnstoffs, wurde ferner gefunden, daß diese Substanz bei der trocknen Destillation in kohlenaures Ammoniak und in die von Serullas entdeckte Cyansäure zerlegt werde *). Auch wurde bei derselben Untersuchung gefunden, daß die ursprünglich von Scheele entdeckte, bisher für eine eigenthümliche Säure gehaltene, sogenannte brenzliche Harnsäure vollkommen mit dieser Cyansäure übereinkommt, und daß das Sublimat von der trocknen Destillation der Harnsäure zum Theil aus Cyansäure und zum Theil aus Harnstoff besteht.

So weit war man mit den Untersuchungen über diese, nach vielen Seiten sich verzweigende Materie gekommen, und sie liefs noch so Vieles zur weiteren Aufklärung und Bearbeitung übrig, daß wir uns vereinigten, durch eine gemeinschaftliche Arbeit diesen, mitunter so räthselhaft scheinenden Gegenstand wenigstens bis zu einem gewissen Grad der Abgeschlossenheit zu bringen. Die wichtigste Folgerung, welche uns aus dieser in den folgenden Blättern mitgetheilten Untersuchung hervorzugehen scheint, ist: daß wir mehrere, der künstlichen Harnstoff-Bildung analoge Fälle, neue Beispiele der Umwandlung eines Körpers in einen anderen, ohne Veränderung der Zusammensetzung, neue Fälle von Isomerie, analog den beiden Zinnoxiden, den beiden Phosphorsäuren und beiden Weinsäuren, nachweisen zu können glauben.

H a r n s t o f f.

Die Erzeugung des Harnstoffs aus cyaniger Säure und Ammoniak stimmt mit der Analyse von Prout so vollkommen überein, daß man die Zusammensetzung dieses Körpers als eine der chemischen Thatsachen betrachten kann, deren Richtigkeit völlig erwiesen ist; allein dessen ungeachtet sind die Producte der trocknen Destilla-

*) Dies. Ann. Bd. 91. S. 622.

tion, die nach den bisherigen Erfahrungen aus Cyansäure, Kohlensäure und Ammoniak bestehen, mit dieser Zusammensetzung ganz unverträglich, wie man dies im Bd. 91. S. 629. dieser Annalen näher entwickelt findet. Die Entstehung der Cyansäure, als eines Körpers, welcher mehr Sauerstoff als der Harnstoff enthält, bleibt ganz unerklärlich, im Fall nämlich, aufser dem Ammoniak, keine andere wasserstoffhaltige Cyanverbindung dabei gebildet, oder Stickstoff oder Kohlenstoff dabei frei wird, von welchem Allem man indess nichts bemerkt.

Um uns volle Gewissheit über die entstehenden Producte zu verschaffen, haben wir sie in einem Apparate aufgefangen, in welchem nichts verloren gehen konnte. Wir bemerkten, dafs der krystallinische Anflug im Hals der Retorte, in der der Harnstoff destillirt wurde, selbst von Stellen genommen, wo ein Ueberspritzen nicht möglich schien, in Wasser aufgelöst und abgedampft, Krystalle von Harnstoff gab, welcher also offenbar wieder regenerirt war. Dieses Sublimat entwickelte ferner mit Säuren Kohlensäure und cyanige Säure; ein Verhalten, welches, wie wir weiter unten zeigen werden, die Gegenwart eines wirklichen cyanigsauren Ammoniaks anzeigt.

Indem wir ferner die gasförmigen Producte durch einen Ballon mit Salzsäure leiteten, und zwar so, dafs die Kohlensäure aufgefangen werden konnte, fanden wir, dafs im Anfange des Versuchs nur Ammoniakgas, und erst gegen Ende desselben kohlen-saures Ammoniak entwickelt wurde. Allein die Quantität des gebildeten kohlen-sauren Gases stand durchaus nicht im Verhältnifs zu dem entwickelten Ammoniakgas. Von 17 Grm. reinem Harnstoff wurden kaum 92 Cubikcentim. Kohlensäure erhalten. Es ist demnach als gewifs anzunehmen, dafs bei der Zersetzung des Harnstoffs eigentlich gar keine Kohlensäure gebildet wird, und dafs ihre Entstehung von der Zersetzung des cyanigsauren Ammoniaks durch die zugesetzte Salzsäure herzuleiten ist.

Wäre im Verhältniß zu dem angewandten Harnstoff nur 1 Atom Kohlensäure gebildet worden, so hätten wir von jenen 17 Grm. Harnstoff, statt 92, wenigstens 1000 Cubikcentimeter Kohlensäuregas erhalten müssen. Wir wiederholen hier und anticipiren es, daß das bei der Destillation des Harnstoffs entstehende krystallinische Sublimat in dem Hals der Retorte und der Vorlage cyansaures Ammoniak ist, welches, wie das kohlensaure Salz, mit Säuren Kohlensäure entwickelt, und welches beim Erhitzen oder beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Harnstoff verwandelt wird.

Von einer andern Cyanverbindung, oder von gasförmigem Stickstoff war keine Spur zu bemerken; eben so wenig enthielt der Rückstand Oxalsäure.

Erhitzt man Harnstoff nur so lange, bis Cyansäure anfängt sich abzuscheiden, und läßt ihn dann erkalten, so besteht der Rückstand aus cyansaurem Ammoniak, und er enthält, außer etwas unzersetztem Harnstoff, keine andere Verbindung.

Durch diese Untersuchung waren nun zwar die Zersetzungsproducte der trocknen Destillation des Harnstoffs auf zwei reducirt, auf Ammoniak, das größtentheils entwich, und auf Cyansäure, die größtentheils zurückblieb; allein dennoch war die Entstehung der Cyansäure nicht weniger unerklärlich als zuvor. Wir beschlossen daher, uns nochmals von der Richtigkeit der Zusammensetzung des Harnstoffs zu überzeugen, und stellten demnach eine neue Analyse desselben an; wir nahmen dazu einen farblosen krystallisirten Harnstoff, welcher durchaus keine Neigung zum Feuchtwerden oder zum Zerfließen zeigte.

Bei 100° C. erhitzt, verlor er nichts an seinem Gewichte. Mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte er ein Gasgemenge, welches aus gleichen Raumtheilen Stickstoff und Kohlensäure bestand. Salpetersaurer Harnstoff *), auf

*) Nach Prout aus $(N^2C^2O + OH^2 + N^2H^6) + 2N^2O^4$ bestehend, was durch diese Analyse bestätigt wird.

gleiche Weise zersetzt, lieferte Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniß $= 2 : 1$.

0,0734 Grm. Harnstoff lieferten, bei 0° und 28" Barometerstand, 54,44 Cubikcentimeter Gas.

1,200 Grm. lieferten ferner 0,725 Grm. Wasser.

Die Analyse giebt also in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	20,02
Stickstoff	46,73
Wasserstoff	6,71
Sauerstoff	26,54
	<hr/>
	100,00.

Diese Resultate stimmen mit denen von Prout und mit der atomistischen Zusammensetzung einer Verbindung von 1 Atom cyanigsauren Ammoniaks und 1 At. Wasser so genau überein, daß ihre Richtigkeit nicht weiter bezweifelt werden kann.

Nothwendig mußte nun aber auch die Zusammensetzung der Cyansäure, so wie sie Serullas angegeben hat, sehr verdächtig werden, denn, wenn sie richtig wäre, bliebe die Entstehung dieser Säure bei der Harnstoff-Destillation ein mit den gewöhnlichen Naturgesetzen ganz unvereinbares Räthsel. Wir haben uns demnach genöthigt gefunden, die Cyansäure einer neuen Untersuchung zu unterwerfen.

Analyse der Serullas'schen Cyansäure.

Der weiße oder gelblichweiße Körper, d. h. die noch unreine Cyansäure, welche nach der Destillation des Harnstoffs zurückbleibt, enthält stets eine gewisse Menge Ammoniak, von welcher man sie in allen Fällen durch Auflösen in einer Säure befreien muß.

Aus diesem Rückstande erhält man die Cyansäure schnell und vollkommen rein, wenn man ihn in heißem Vitriolöl auflöst, und so lange tropfenweis Salpetersäure

hinzuschüttet, bis alles Aufbrausen aufgehört und die Flüssigkeit farblos geworden ist. Dem erkalteten Vitriolöl setzt man alsdann Wasser zu, wodurch die Cyansäure als ein blendend weißes krystallinisches Pulver niedergeschlagen wird.

Ferner kann man die gelb gefärbte Cyansäure auch dadurch reinigen, daß man sie in kochendem Chlorwasser auflöst und dann krystallisiren läßt, oder, daß man durch unreine, in Wasser suspendirte Cyansäure Chlorgas streichen läßt, wobei sie sich auflöst und hernach vollkommen weiß wieder aus der Flüssigkeit absetzt, in dem Maasse, als diese ihren Chlorgehalt verliert und sich Salzsäure erzeugt.

In den schönsten und größten Krystallen erhält man die Cyansäure, wenn man ihre kochendheiß gesättigte Lösung auf einer $+60^{\circ}$ bis 80° warmen Sandkapelle bis etwa zur Hälfte verdunsten und langsam mit der Kapelle abkühlen läßt.

Die krystallisirte Cyansäure enthält eine gewisse Portion Wasser, welches sie schon an der Luft verliert, wobei sie zu einem weißen Pulver zerfällt. Obgleich dieser Wassergehalt schon früher ausgemittelt worden ist, so haben wir doch eine neue Bestimmung nicht für überflüssig gehalten.

1,322 Th. krystallisirter Säure verloren, bis 100° erhitzt, 0,285 Th. Wasser, d. h. 21,56 Procent. Der Sauerstoffgehalt dieses Wassers beträgt, wie sich weiterhin ergeben wird, zwei Drittel des Sauerstoffgehalts der trocknen Säure.

Zur Bestimmung des Atomengewichts der Cyansäure haben wir ihre Verbindungen mit Silberoxyd und mit Kali angewandt.

Das cyansaure Silberoxyd erhält man durch Fällung von neutralem salpetersauren Silberoxyd mit cyansaurem Ammoniak in Gestalt eines weißen, flockigen Niederschlags, welcher trocken vom Lichte nicht geschwärzt wird.

0,705	cyansaures Silber	gaben	0,565	Chlorsilber
0,665	-	-	0,528	-
<hr/>			<hr/>	
1,370			1,093.	

Dieses Salz besteht demnach aus:

Silberoxyd	64,45
Cyansäure	35,55
	<hr/>
	100,00

und das Atomengewicht der Säure, nach oben stehendem Mittel berechnet, ist = 797,371, das des Silberoxyds zu 1451,607 gesetzt.

Das krystallisirte cyansaure Kali, welches man durch Auflösen der Säure in Kali und Abdampfen bekommt, ist stets ein saures Salz, selbst wenn die Flüssigkeit Kali in Ueberschuß enthält.

Das neutrale cyansaure Kali erhält man, wenn man die alkalische Auflösung der Cyansäure mit Weingeist vermischt, in Gestalt eines aus höchst feinen Krystallnadeln bestehenden weissen Niederschlags. Aufgelöst und abgedampft giebt das neutrale Salz wieder Krystalle von dem sauren Salz, und die Flüssigkeit wird alkalisch. Bei der trocknen Destillation wird es, unter starkem Aufkochen, in sublimirendes kohlen-saures Ammoniak und in zurückbleibendes cyanig-saures Kali zersetzt.

Das saure cyansaure Kali ist im Wasser sehr schwerlöslich und krystallisirt in glänzend-weißen Würfeln. Erhitzt man es bis zum Schmelzen, so entwickelt sich cyanige Säure, es sublimirt ein weißer, im Wasser unlöslicher Körper, und es bleibt cyanig-saures Kali zurück. Dabei entwickelt sich weder Kohlensäure noch Stickgas, und das trockne Salz schwärzt sich nicht.

0,540 Grm. saures cyansaures Kali lieferten 0,235 Chlorkalium. Das Salz besteht demnach aus:

Cyansäure	72,6
Kali	27,4

und ist, wie sich aus dem Vergleiche mit dem Silbersalz ergibt, ein zweifach-cyansaures Salz. Das Atomengewicht der Säure, danach berechnet, ist 776,5, das des Kali's zu 589,916 angenommen.

Um die Zusammensetzung der Cyansäure zu bestimmen, wurde dieselbe mit Kupferoxyd verbrannt; sie lieferte dabei ein Gasgemenge, worin sich die Kohlensäure zum Stickgas wie 2 : 1 verhielt.

I. 0,080 Grm. wasserfreier Säure lieferten, bei 0° und 28" B., 61,2 Cubikcentimeter Gas = 20,4 C. C. Cyangas.

II. 0,079 Grm. derselben Säure gaben unter gleichen Umständen 60,69 C. C. Gas = 20,23 C. C. Cyangas.

Berechnet man danach die Zusammensetzung der Cyansäure, so erhält man aus:

I. 48,75 Cyan auf 31,25 Sauerstoff

II. 47,44 - - 31,56 -

96,19 Cyan auf 62,81 Sauerstoff.

Dieses Verhältniß von Cyan und Sauerstoff ist identisch mit dem von 329,911 Cyan auf 200,0 Sauerstoff, oder von 1 Atom des ersteren auf 2 Atome des letzteren; ein Resultat, welches mit der Analyse von Serulas genau übereinstimmt.

Wir gestehen, daß uns dieses Resultat in nicht geringe Verlegenheit setzte, denn der Zweck unserer Untersuchungen, nämlich eine befriedigende Erklärung von der Entstehung dieser Säure aus dem Harnstoff zu erlangen, schien uns durch diese Zusammensetzung der Cyansäure ganz unmöglich gemacht zu seyn. Das ganz eigenthümliche Verhalten der cyanigen Säure zum Ammoniak, wir meinen die Bildung des Harnstoffs, schien ein Geheimniß der organischen Natur zu verbergen, welches zu enträthseln uns zu neuen Versuchen anspornte, wenn auch mit geringer Hoffnung demselben auf die Spur zu kommen. Man wird sehen, daß der Zusammenhang die-

ser Erscheinungen eben so merkwürdig ist, als es das Verhalten des Harnstoffs in anderer Beziehung nur seyn kann.

Nach der Analyse der Cyansäure wurden wir abermals auf die Analyse des Harnstoffs zurückgebracht. Es wurde eine neue Analyse desselben in einem sehr grossen Maafsstabe angestellt; allein das Resultat war wieder genau das nämliche wie das aller früheren Analysen. Bei den Analysen der Cyansäure indess wurde stets eine gewisse Menge Wasser bemerkt, welche aber dem Kupferoxyd zugeschrieben wurde, indem man, in der Voraussetzung, es mit Cyansäure, d. h. mit einem wasserstofffreien Körper, zu thun zu haben, bei den Zubereitungen zu den Analysen keine aufsergewöhnliche Sorgfalt auf die Entfernung der hygroskopischen Feuchtigkeit aus dem Kupferoxyde verwandte.

Allein bei einem auch in dieser Hinsicht mit allen Vorsichtsmaafsregeln angestellten Versuch wurde dessen ungeachtet eine beträchtliche Menge Wasser bemerkt, welche nur einem Wassergehalt der Cyansäure zugeschrieben werden konnte.

Wir erhielten aus 1,200 Grm. vom Krystallwasser befreiter Cyansäure 0,260 Grm. Wasser, d. h. 21,666 Procent.

Bei einem zweiten Versuch wurden von 2,400 Grm. wasserfreier Cyansäure 0,515 Grm. Wasser, d. h. 21,46 Procent, erhalten.

Ein dritter Versuch endlich, mit 0,324 Grm. getrockneter Cyansäure, die von Serullas selbst aus Chlorcyan bereitet worden war, gab 0,07 Grm. Wasser, d. h. 21,605 Procent.

Nichts möchte nun vielleicht auffallender scheinen, als dafs uns dieser Wasserstoffgehalt anfänglich entgehen konnte; allein dieser Fehler liefs sich leichter begeben als vermeiden, wenn man, wie wir, ganz von der Uebersetzung durchdrungen war, dafs unsere ersten Analysen,

bei denen der Wasserstoffgehalt nicht berücksichtigt wurde, die Richtigkeit der von Serullas angegebenen Zusammensetzung bereits bewiesen hätten.

Sieht man den zweiten Versuch, weil er mit der größeren Quantität angestellt wurde, als den richtigeren an, so enthält die wasserfreie Cyansäure 2,39 Procent Wasserstoff, was auf die 159 Th., welche vorhin zerlegt wurden, 3,80 ausmacht.

Die Zusammensetzung der Serullas'schen Cyansäure ist also, nach unseren Versuchen:

	in 159 Th.	in 100 Th.
Cyan	96,19	60,496
Sauerstoff	59,01	37,114
Wasserstoff	3,80	2,390
	<hr/> 159,00	<hr/> 100,000.

Bringt man diese Verhältnisse auf das aus der Zusammensetzung der Salze hervorgehende Atomengewicht der wasserfreien Säure, so besteht dieselbe also aus:

		in 100 Theilen.
3 Atomen Cyan	494,866	60,825
3 - Sauerstoff	300,000	36,874
3 - Wasserstoff	18,719	2,301
	<hr/> 813,585	<hr/> 100,000.

Das Resultat unserer Analysen weicht demnach, wie man sieht, nur durch den Wasserstoff, welchen wir in der Cyansäure auffanden, von der Angabe Serullas's ab; allein durch die Auffindung dieses Wasserstoffgehalts wird das vorhin ganz unerklärlich scheinende Räthsel, welches die Producte der trocknen Destillation des Harnstoffs darboten, auf eine eben so leichte als überraschende Weise vollständig gelöst.

In der That läßt sich die wasserfreie Cyansäure, wie es ihre Formel

zeigt, auch als

d. h. als eine eigenthümliche Verbindung von cyaniger Säure und Wasser betrachten, und dieser Umstand erklärt den Uebergang der cyanigen Säure in Cyansäure, wie er bei der Destillation des Harnstoffs statt findet, vollkommen.

Der Harnstoff läßt sich bekanntlich als eine Verbindung von

betrachten. Bei der trocknen Destillation geht das Ammoniak davon, und die cyanige Säure verbindet sich mit den Elementen des Wassers zu Cyansäure. Die letztere bleibt, wenn die Hitze nicht zu sehr verstärkt wird, im Destillationsgefäße zurück (wiewohl immer mehr oder weniger ammoniakhaltig); bei einer gewissen Temperatur verwandelt sich aber die Cyansäure wiederum in cyanige Säure, wie man im folgenden Abschnitt näher entwickelt findet, und indem diese sich verflüchtigt und mit dem Ammoniak verbindet, entsteht im Halse der Retorte das vorhin erwähnte Sublimat.

Auf ähnliche Weise erklärt sich der Umstand, daß das cyansaure Kali, sowohl das neutrale als das saure, bei Erhitzung einen Rückstand von cyanigsaurem Kali giebt.

Daß bei Destillation des neutralen cyansauren Kali's nicht bloß Wasser, sondern auch cyanige Säure fortgeht, wie es die Entwicklung des kohlensauren Ammoniaks beweist, hat darin seinen Grund, daß die beiden Säuren eine ungleiche Sättigungscapacität besitzen.

Ein neutrales cyanigsaures Salz, z. B. das von Kali, hat die Zusammensetzung:

Neutrales cyansaures Kali dagegen besteht aus:

$N^3 C^3 O^3 H^3 + K$ oder aus $1\frac{1}{2}(N^2 C^2 O) + 1\frac{1}{2}OH^2 + K$ und daraus sieht man, daß $\frac{1}{2}$ Atom cyaniger Säure und $1\frac{1}{2}$ Atom Wasser, d. h. die Bestandtheile des kohlensau-
ren Ammoniaks, unbeschadet der Neutralität fortgehen können.

Der Wassergehalt der krystallisirten Cyansäure wurde vorhin zu 21,56 Procent gefunden; dieß stimmt mit der Formel:

nach welcher also der Wassergehalt 2 Atome oder 21,661 Procent vom Gewicht der wasserhaltigen Säure beträgt.

Das Wasser, welches man durch Verbrennung der trocknen Säure erhält, macht dagegen, wie man leicht aus der Formel sieht, nur $1\frac{1}{2}$ Atome aus. Der Rechnung nach beträgt es 20,738 Procent vom Gewicht der trocknen Säure; durch den zweiten der obigen Versuche wurde es zu 21,46 gefunden, was nahe genug damit übereinstimmt.

Es bleibt nun noch die Frage zu berühren, ob die Elemente des Wassers in der Cyansäure als Wasser, oder ob sie nur als solche, wie Wasserstoff und Sauerstoff im Alkohol, enthalten seyen, das heißt, ob diese Cyansäure eigentlich eine wasserhaltige cyanige Säure, $= N^3 C^3 O^{\frac{1}{2}} + O^{\frac{1}{2}} H^3$, oder eine ganz eigenthümliche, den stickstoffhaltigen organischen Säuren analog zusammengesetzte Säure sey, $= N^3 C^3 O^3 H^3$. Aus den nachher zu erwähnenden Verhältnissen, und aus dem Verhalten dieser Säure zu Schwefelsäure, und ganz besonders zu den Basen, glauben wir uns unbedingt für die letztere Ansicht entscheiden zu müssen. Kochende Schwefelsäure löst die Säure auf, ohne ihr Wasser zu entziehen, und in den genannten cyansauren Salzen findet man den ganzen Wasserstoffgehalt der Säure wieder.

Hieraus geht aber hervor, daß diese Säure auf keinen Fall den Namen Cyansäure behalten kann, und daß

dieser Name der ursprünglich so genannten, nachher als cyanige Säure bezeichneten Säure wiedergegeben werden muß. Für die sogenannte Cyansäure aber schlagen wir, bis aus einem wissenschaftlicheren Nomenclatur - Princip ein besserer hervorgehen wird, einstweilen den Namen *Cyanursäure* vor, um damit zugleich ihre Beziehung zum Cyan und ihre Entstehung aus den beiden Hauptbestandtheilen des Harnes (*ύρος*) anzudeuten.

Aus diesen veränderten Begriffen von der Natur und Zusammensetzung der Cyanursäure möchte nun auch hervorgehen, daß die Natur und Zersetzungsweise des Chlorcyans, woraus diese Säure entsteht, noch nicht hinreichend ausgemittelt ist und nothwendig eine neue Untersuchung erfordert *).

Wasserhaltige Cyansäure **).

Wir haben schon früher gezeigt, daß bei der trocknen Destillation der Cyanursäure eine flüchtige Flüs-

*) Dieß läßt sich zum Theil aus Serullas eigenen Versuchen nachweisen (dies. Ann. Bd. 90. S. 449.). Serullas bekam nämlich bei der Verbrennung des Chlorcyans mit Kupferoxyd eine bedeutende Menge salpetriger Säure, und deshalb weniger als 1 Maafß Stickgas gegen 2 Maafß Kohlensäure. Die Menge des Cyans, aus dem Stickgas berechnet, fällt also zu klein aus. Berechnet man sie aus der Kohlensäure, so erhält man für die Zusammensetzung des festen Chlorcyans die Formel $N^3C^3Cl^4$, während sie, nach Serullas, $N^2C^2Cl^4$ ist.

Indeß bleibt auch nach dieser Berichtigung die Entstehung der Cyansäure aus dem Chlorcyan so räthselhaft wie vorhin, wenn wirklich der letztere Körper nur Chlor und Cyan enthält. Bestände derselbe aber aus Chlor und *Cyanwasserstoffsäure*, gemäß der Formel $N^2C^2H^2 + Cl^4$, so würde die Entstehung der Cyanursäure sehr begreiflich seyn.

**) Unter einer wasserhaltigen Säure verstehen wir, mit Berzelius, eine Säure mit chemisch gebundenem Wasser, welches darin die Stelle der Basen vertritt.

sigkeit übergeht, welche wir für wasserfreie, isolirte cyanige Säure hielten. Sie ist damals nur unvollständig untersucht worden, wir können sie nun ausführlicher beschreiben.

Ihre Darstellung ist ganz leicht. Man erhitzt zu diesem Endzweck reine Cyanursäure, um sie von allem Krystallwasser zu befreien, füllt sie in eine kleine Retorte und erhitzt diese nach und nach, zuletzt bis zu anfangendem Glühen. An den Hals der Retorte legt man eine Vorlage, die man mit einer kalt machenden Mischung von Eis und Kochsalz umgiebt. Es geht bald eine farblose Flüssigkeit in bedeutender Menge über, die gewöhnlich von einer darin schwimmenden Substanz ein wenig unklar ist.

Die so erhaltene Flüssigkeit ist *wasserhaltige Cyansäure*. Sie ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum; sie hat einen höchst durchdringenden, stechenden, der concentrirten Essigsäure ähnlichen Geruch; sie scheint sehr flüchtig zu seyn, und sich, mit anderen Gasen gemengt, leicht und lange gasförmig zu erhalten; ihr Dampf reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, reizt die Augen sogleich zu starkem Thränen, und verursacht an den Händen ein heftiges Beissen. Vor allen anderen Materien ist sie durch ihre Wirkung auf die Haut ausgezeichnet; der kleinste Tropfen, auf die Haut gebracht, erzeugt darauf, in einem Augenblick und unter heftigen Schmerzen, eine weisse Blase. Daher sind auch alle Versuche mit dieser Säure mit großer Vorsicht anzustellen. — Der Dampf der wasserhaltigen Cyansäure läßt sich nicht entzünden.

Diese liquide Säure hat nur sehr geringe Beständigkeit, und diess ist die Ursache, warum wir über ihre übrigen physikalischen Eigenschaften nichts anzugeben wissen. Nimmt man das Gefäß, worin sie sich condensirt hat, aus der Kältemischung heraus, so wird die Säure, sobald das Gefäß die gewöhnliche Lufttemperatur annimmt,

nehmen anfängt, trübe, milchigt, sie fängt an zu kochen verdickt sich breiartig, erwärmt sich dabei bedeutend von selbst, und es entstehen nun in der breiartig gewordenen Masse hinter einander so heftige Explosionen, daß sie umhergeschleudert wird, und man jeden Augenblick das Zerspringen des Gefäßes befürchtet. Die Säure findet man hierauf in eine trockne, feste, geruchlose, schneeweiße Substanz verwandelt. Zu dieser merkwürdigen, von Luft und Feuchtigkeit unabhängigen Veränderung sind, bei gewöhnlicher Temperatur, kaum 5 Minuten Zeit erforderlich. Als eine Portion der Säure in einem wohl verschlossenen Glase in Eis von 0° stehen gelassen wurde, erlitt sie auch bei dieser Temperatur dieselbe Veränderung, jedoch ohne Explosionen. Schon nach einer Stunde war sie in eine vollkommen trockne, sehr harte, schneeweiße Masse verwandelt, ungefähr vom Volum der Säure, die durchaus nicht krystallinisch, aber da, wo sie am Glase festsafs, emailartig glänzend war, und deren Form schon zu erkennen gab, daß sich bei ihrer Entstehung kein Gas entwickelte. Es wäre möglich gewesen, daß diese Zersetzung der Säure durch einen stärkeren Druck verhindert werden könnte, und daher wurde trockne Cyansäure in den einen Schenkel einer gekrümmten Glasröhre eingeschmolzen und erhitzt. Aber die, in dem anderen Schenkel sich ansammelnde liquide Cyansäure verwandelte sich eben so schnell, unter starkem Kochen und Spritzen, in jene weiße Substanz.

Versucht man, die Cyansäure durch eine wasserhaltige Säure aus ihren Salzen abzuscheiden, so zersetzt sie sich bekanntlich mit dem Wasser sogleich in Kohlensäure und Ammoniak. Wir leiteten nun direct den Dampf der liquiden Cyansäure in Wasser. Er wurde davon ungefähr so rasch wie Ammoniakgas absorbirt; es dauerte aber nicht lange, so fing die ganze Flüssigkeit an, kleine Blasen von Kohlensäuregas zu entwickeln, und zuletzt, unter freiwilliger Erwärmung, vollkommen aufzubrausen.

Die anfangs sauer reagirende Flüssigkeit wurde beim Verdunsten bald alkalisch, und roch während des ganzen Abdampfens nach Ammoniak. Bis zu einer gewissen Consistenz eingedampft, erstarrte sie beim Erkalten zu einer weißen, undurchsichtigen Substanz, welche sich in Harnstoff und die weiße Substanz zerlegen liefs, in welche sich die liquide Säure für sich verwandelt. — Als wir den Dampf von liquider Cyansäure in kleine Stückchen von Eis leiteten, schmolz es rasch, die entstehende Flüssigkeit nahm in hohem Grade den Geruch der Säure an, und entwickelte, so lange sie kalt gehalten wurde, nur einzelne Gasblasen. Sie war also eine Auflösung von wasserhaltiger Cyansäure in Wasser. So wie aber das Gefäfs aus dem Eis, worin es lag, herausgenommen wurde, und die umgebende Lufttemperatur anzunehmen anfang, entwickelte sie unter starkem Aufbrausen so stark Kohlensäuregas, wie bei Vermischung einer Säure mit einem kohlensauren Salz. Nach dieser Zersetzung wurde die Flüssigkeit trübe und setzte die mehr erwähnte weiße Substanz pulverförmig ab.

Aus diesem Verhalten der liquiden Cyansäure zu Wasser scheint hervorzugehen, dafs sich dabei ein Theil derselben mit dem Wasser in kohlensaures Ammoniak verwandelt, welches wiederum durch einen anderen Theil der Säure, unter Austreibung der Kohlensäure, in Harnstoff zersetzt wird, während sich noch ein dritter Theil der Säure ganz für sich in die weiße Substanz umändert.

Kehren wir nun zu dem ohne Wasser eintretenden, freiwilligen Zersetzungs-Phänomen der Säure zurück, so entstanden hier die Fragen: was ist die weiße Substanz, in welche sich die Säure verwandelt? Was wird dabei auferdem noch gebildet? Ist diese Veränderung vom Luftzutritt abhängig? Wir wollen die Versuche angeben, deren Resultat uns keine andere Folgerung darzubieten scheint, als dafs 1) diese liquide Säure in der That denselben Wassergehalt hat, den man in der Cyaur-

säure annehmen muß, wenn man sich ihre Elemente zu Cyansäure und Wasser zusammengepaart denkt, und daß 2) die weiße Substanz, in welche sich die liquide Säure verwandelt, genau dieselbe Zusammensetzung wie die Cyanursäure, aber andere Eigenschaften hat.

Die weiße, feste, unlösliche Substanz, in welche sich die liquide Cyansäure schnell verwandelt, ist schon früher von Einem von uns entdeckt worden *). Er erhielt dieselbe durch Zusammenreiben von krystallisirter Oxalsäure mit cyansaurem Kali. Es ist klar, daß sie sich in diesem Falle auf dieselbe Weise, wie direct aus der isolirten Säure bildete. Sie bildet sich ferner in ziemlich bedeutender Menge bei der Darstellung der liquiden Cyansäure aus Cyanursäure, während der Condensation der ersteren in dem nicht unter 0° abgekühlten Retortenhal. Das sich hierbei in demselben absetzende weiße Sublimat ist aber zum Theil krystallisirt, und besteht größtentheils aus noch unzersetzter Cyanursäure, die sich durch kochendes Wasser wieder ausziehen läßt. Auf diese weiße Substanz werden wir später zurückkommen.

Um auszumitteln, ob bei der Umwandlung der liquiden Cyansäure in diese weiße Substanz noch ein anderes, vielleicht ein gasförmiges Product gebildet werde, und ob dabei der Zutritt der Luft nothwendig sey, sammelten wir den sauren Dampf, so wie er von der Destillation von der Cyanursäure erhalten wurde, in Röhren über trockenem Quecksilber auf. Eine der Röhren wurde alsdann mit der Mündung in Wasser gestellt: dasselbe drang, indem es das Gas absorbirte, schnell hinein und füllte sie, bis auf eine nicht beachtenswerthe kleine Luftblase aus. Zu dem Säuregas einer zweiten Röhre wurde nur ganz wenig Wasser steigen gelassen. Es absorbirte anfangs das Gas rasch, das Quecksilber stieg, fing aber gleich darauf wieder zu sinken an, indem sich aus der Flüssigkeit mit Aufbrausen Gas entwickelte. Es

*) Dies. Ann. Bd. 91. S. 563.

war reines Kohlensäuregas, und wurde vollständig, und unter Trübung, von Barytwasser verschluckt. — Eine dritte Röhre wurde, bei einer Lufttemperatur von ungefähr $+25^{\circ}$ C., ruhig im Quecksilber stehen gelassen. Nach kurzer Zeit war die innere Wand mit einem weissen Anflug belegt, der nach einigen Stunden so zugenommen hatte, dafs die Röhre undurchsichtig geworden war. Das Quecksilber war bedeutend gestiegen. Nach 24 Stunden waren $\frac{2}{3}$ vom Gas verschwunden. Allein von nun an ging diefs sehr langsam, offenbar in dem Maafse, als das Gas verdünnter wurde. Nach 8 Tagen waren von 100 Theilen Gas nur noch 6 Th. übrig; als Wasser hinzugelassen wurde, entwickelte dieses von der an den Wänden der Röhre abgesetzten weissen Substanz nur von Neuem Gas, offenbar in Folge von noch etwas unzersetzt gebliebener Säure, welches Gas sich aber nachher sämmtlich als reines Kohlensäuregas auswies, indem es bis auf einen einzigen Theil, von 100 Th., unter starker Trübung gänzlich von Barytwasser absorbirt wurde.

Die bei dem letzten Versuch erhaltenen 6 Th. Kohlensäuregas rühren offenbar von Feuchtigkeit im Quecksilber her, sind also zufällig, und es geht also aus diesen Versuchen hervor: 1) dafs bei der Destillation von Cyanursäure, welche dabei keinen Rückstand hinterläfst, aufser liquider Säure, kein gasförmiges Product entsteht; 2) dafs sich bei der freiwilligen Zersetzung der liquiden wasserhaltigen Säure kein Gas entwickelt, und überhaupt nichts weiter entsteht, als die unlösliche weisse Substanz; und 3) dafs diese Zersetzung ohne den Luftzutritt vor sich geht.

Da die liquide Cyansäure aus der Cyanursäure entsteht, ohne dafs hierbei noch ein anderes Product gebildet wird, da ferner diese letztere die Elemente des Wassers, und zwar in dem relativen Verhältnifs wie im Wasser, enthält, und da sich endlich die liquide Säure, ohne dafs ein anderes Product entsteht, oder ein ande-

rer Körper hinzukommt, in die weiße, feste Substanz verwandelt, von der wir nachher beweisen werden, daß sie dieselbe Wassermenge wie die Cyanursäure enthält, so folgt hieraus ganz entschieden, daß auch die liquide Cyansäure dieselbe Wassermenge enthalten müsse. Auch ist ihre Entstehung aus der Cyanursäure vollkommen zu erklären. Diese ist $N^3 C^3 O^3 H^3$; bei Einwirkung von Wärme geht in ihr eine solche Umsetzung der Elemente vor sich, daß sich der Wasserstoff mit der Hälfte des Sauerstoffs zu Wasser verbindet und die übrigen Elemente zu Cyansäure zusammentreten, welche mit dem gebildeten Wasser zu $N^3 C^3 O^{1\frac{1}{2}} + O^{1\frac{1}{2}} H^3$ verbunden bleibt. Diese Zusammensetzung läßt sich auch noch durch einen anderen synthetischen Versuch beweisen; leitet man trocknes Chlorwasserstoffgas über cyansaures Silberoxyd, so erhält man dieselbe liquide Säure *), und diese muß also, nach der bekannten Zusammensetzung des cyansauren Silbers und des Chlorwasserstoffgases, aus gleichen Atomen Cyansäure und Wasser bestehen.

Diese Umwandlung der Cyanursäure in die liquide wasserhaltige Cyansäure, und die Umwandlung dieser in die weiße unlösliche Substanz, scheint uns nicht minder merkwürdig, als die Bildung von Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak, mit welcher man diese Metamorphosen, wie wir glauben, vergleichen kann. Alle drei Körper haben genau dieselbe Zusammensetzung, aber alle drei haben verschiedene Eigenschaften, dadurch, daß in jedem die elementaren Atome auf eine andere Weise geordnet sind. Diese Ordnung ist sehr leicht zu verändern, und dadurch können sich diese Substanzen so leicht rück- und vorwärts in einander verwandeln. Wir machen hier besonders auch aufmerksam auf die stattfindende starke Wärmeentwicklung, wenn die liquide Cyansäure zu der weißen Substanz erstarrt, welche Wärme eine natürliche Folge dieser Umwandlungen seyn muß. — Die wasserhaltige

*) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

Cyansäure und die Cyanursäure kann man aber nicht isomerische Körper nennen, da sie verschiedene Sättigungscapacität haben und der Wasserstoffgehalt der letzteren Säure mit in die Salze übergeht. Allein Cyansäure und Knallsäure, und auf der anderen Seite Cyanursäure und der weisse Körper sind isomerisch; wir werden daher auch letzteren *unlösliche Cyanursäure* nennen. — Diese Beispiele von gleicher Zusammensetzung und dabei verschiedener innerer Natur von Körpern scheinen uns über die Zusammensetzungsweise organischer Körper Licht zu verbreiten; sie scheinen gegen die Vorstellungsweise zu sprechen, daß man die Elemente der organischen Körper als wirklich und nicht bloß in der Vorstellung zu binären Verbindungen zusammengepaart betrachten müsse, daß man also Alkohol und Aether nicht als Hydrate vom Kohlenwasserstoff, Zucker nicht als kohlen-sauren Kohlenwasserstoff betrachten könne. Denn so wie die liquide Cyansäure ganz andere Eigenschaften hat, als die Cyanursäure, obgleich beide aus der gleichen Atomenanzahl derselben Elemente zusammengesetzt sind, eben so kann man sich vorstellen, daß es ein wirkliches Kohlenwasserstoff-Hydrat gäbe, welches kein Alkohol oder Aether wäre, obgleich es dieselbe Zusammensetzung hätte.

Unlösliche Cyanursäure.

Unter dieser Benennung verstehen wir also die weisse, feste Substanz, in welche sich die liquide Cyansäure verwandelt. Hinsichtlich ihrer schon oben erwähnten Bildungsweise aus cyansaurem Kali, haben wir noch hinzuzufügen, daß wenn man dieses Salz mit gleichen Theilen krystallisirter Oxalsäure zusammenreibt und die Masse gelinde erwärmt, sie unter Ausstossung des Geruchs nach liquider Cyansäure breiartig, und gleich darauf wieder fest wird, und daß sie hernach bei Behandlung mit kochendem Wasser eine bedeutende Menge unlöslicher Cya-

nursäure zurückläßt. Sie entsteht ferner in geringerer Menge bei Vermischung einer concentrirten Lösung des cyansauren Kali's mit concentrirter Salzsäure, oder bei Zersetzung dieses Salzes durch trocknes salzsaures Gas. Vermischt man dagegen dieses Salz in Pulverform mit Essigsäure, so entsteht ein Salz, welches von der Cyanursäure und Kali gebildet ist; derselbe weisse Körper scheint es gewesen zu seyn, in welchen sich die farblose Flüssigkeit verwandelte, die beim Erhitzen von cyansau-rem Silberoxyd in Chlorgas erhalten wurde *).

Die unlösliche Cyanursäure zeichnet sich besonders durch ihre Unlöslichkeit in Wasser, in Salzsäure und Salpetersäure aus, und dadurch, daß sie selbst von rauchender Salpetersäure und kochendem Königswasser nicht zersetzt oder verändert wird. Von kaustischem Kali wird sie ziemlich leicht aufgelöst, und durch Verdunsten dieser Auflösung erhält man dasselbe Kalisalz, welches durch die Cyanursäure gebildet wird. Die Entwicklung von kohlensaurem Ammoniak, welche bei dem Einkochen desselben bemerklich ist, scheint anzuzeigen, daß sich dabei auch cyansaures Kali gebildet habe.

Bei der Destillation verhält sich die unlösliche Cyanursäure genau so, wie die krystallisirbare, das heisst, sie destillirt als liquide Cyansäure über.

Das Verhalten der unlöslichen Cyanursäure zu concentrirter Schwefelsäure war sehr geeignet, Aufschluß über ihre Zusammensetzung zu geben. Wird sie damit gelinde erhitzt, so zersetzt sie sich vollständig unter Aufbrausen, und das entwickelte Gas ist reines Kohlen-säuregas. In der Schwefelsäure aber findet man nachher eine gewisse Menge Ammoniak, und nichts anderes, wenn die angewandte Säure rein war. Dieses Verhalten ist also genau dasselbe, wie man es von der an Basen gebundenen Cyansäure kennt. 0,165 Grm. unlöslicher Cyansäure lieferten bei der Zersetzung mit Schwefelsäure,

*) Dies. Ann. Bd. 81. S. 386.

bei 0° und 28" Bar., = 86 C. C. kohlensaures Gas, welche 43 Cyangas entsprechen, d. h. auf 100 Th. unlösliche Cyansäure = 60,606 Cyan. Dieß ist aber genau die Quantität, welche in der unlöslichen Cyanursäure enthalten seyn muß, nach der Supposition, daß man sie als eine Verbindung von gleichen Atomen Cyansäure und Wasser betrachten könne.

Ihre Zusammensetzung ist ferner durch die Analyse mit Kupferoxyd bestätigt worden. Es war schwer, sie vollkommen von hygroskopischer Feuchtigkeit zu befreien. Wir nahmen dazu vorzugsweise diejenige, welche durch Erstarren der liquiden Cyansäure entstanden war. — Mit Kupferoxyd gegläht, lieferte sie Kohlensäure- und Stickgas in dem Verhältniß = 2 : 1.

0,100 Grm. lieferte, bei +17°,5 und 27" 7''' Barometerstand, = 80 C. C. Gas.

Dieselbe Gasmenge lieferte eine zweite gleiche Quantität.

0,130 Grm. gaben ferner 0,030 Grm. Wasser, = 23,076 Procent Wasser.

0,460 Grm. gaben bei einem anderen Versuch 0,099 Wasser = 21,53 Procent.

0,130 gaben 0,025 = 19,2 Procent.

Berechnet man diese Resultate, so findet sich, daß die unlösliche Cyanursäure genau eben so wie die lösliche zusammengesetzt ist.

Die gefundenen Wassermengen sind allerdings etwas variirend. Dieß kann aber darin seinen Grund haben, daß die unlösliche Cyanursäure sich chemisch mit Wasser zu verbinden scheint zu einer Substanz, die sich von ersterer nur durch ihre, wenn auch nur sehr geringe, Löslichkeit in kochendem Wasser unterscheidet, woraus sie beim Erkalten in Gestalt von weißen Flocken wieder niederfällt. Diese wasserhaltige Säure scheint sich beim längeren Kochen der unlöslichen Cyanursäure mit Wasser zu bilden, und in den meisten Fällen mit er-

sterer gemengt zu seyn. Durch starkes Austrocknen scheint sie ihr Wasser zu verlieren.

0,393 Grm. von der auflöslichen weissen Substanz, bei 100° getrocknet, haben 0,122 Grm. Wasser geliefert, dies giebt 31,08 Procent. Wenn sie in der That eine Verbindung der unlöslichen Cyansäure mit 3 At. Wasser ist, so hätte sie 32 Proc. geben müssen. Beide Zahlen stimmen so genau mit einander, daß dieser Versuch hinreichend zu seyn scheint.

Liquide Cyansäure und Ammoniak.

Bei den früheren Versuchen über das Verhalten von Ammoniak zu der an Basen gebundenen Cyansäure, wurde angenommen, daß ein eigentliches cyansaures Ammoniak gar nicht existire. Wir haben indessen gefunden, daß in der That ein solches Salz existirt, ohne Harnstoff zu seyn, daß es sich aber leicht in diesen verwandelt.

Nachdem es gelungen war, die Cyansäure in der liquiden Form darzustellen, schien es uns vor allen Dingen interessant zu versuchen, wie sich diese zu trockenem Ammoniakgas verhalten werde. — Als der Dampf der Säure in getrocknetes Ammoniakgas gelassen wurde, welches in einer weiten Glasröhre über Quecksilber gesperrt war, bildete sich sogleich, unter Erwärmung der Röhre und Condensation der Gase, ein dicker Nebel, welcher sich als eine fein krystallinische, sehr voluminöse, wollige Masse an die innere Wand des Gefäßes absetzte. Um sie in größerer Menge und ohne das verunreinigende Quecksilber erhalten zu können, ließen wir nachher die beiden Gase in einem trocknen Kolben zusammentreten. Der unter Erwärmung des Kolbens sich bildende Nebel fiel als ein schneeweißes, lockeres Pulver zu Boden, und an der Mündung der Röhre, aus welcher das cyansaure Gas ausströmte, bildete sich eine dicke wollige Vegetation, welche durch die entwickelte Wärme bald zu klaren, herunterfallenden Tropfen zusammenschmolz.

Die so entstandene weisse, leichte, krystallinische Substanz ist ein wirkliches cyansaures Ammoniak. Sie löst sich leicht in Wasser auf, und diese Auflösung entwickelt sogleich mit Säuren Kohlensäuregas, mit dem Geruch nach Cyansäure, Kali entwickelt daraus Ammoniak, Salpetersäure schlägt daraus keine Spur von Harnstoff nieder, und mit Blei- und Silbersalzen giebt sie weisse Niederschläge von cyansaurem Silber- und Bleioxyd.

Dampft man die Auflösung des cyansauren Ammoniaks ab, so dunstet sie beständig Ammoniak aus, und es bleibt zuletzt eine krystallisirte Substanz zurück, die keine der eben angegebenen Reactionen mehr zeigt, deren Auflösung in Wasser von Salpetersäure in kleinen Schuppen stark gefällt wird, und die nun reiner Harnstoff ist. Auch durch bloßes Kochen, oder durch freiwillige Verdunstung der Auflösung des cyansauren Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur, verwandelt sich dieses Salz, unter Entweichung von Ammoniak, in Harnstoff. Beim Erhitzen schmilzt es leicht, unter Ausdunstung von Ammoniak, und ist nachher in Harnstoff verwandelt. Die geschmolzenen Tropfen, welche sich bei der Vereinigung der Gase bildeten, waren natürlicherweise schon Harnstoff.

Eine gewisse Menge cyansaures Ammoniak wurde über Quecksilber in Ammoniakgas stehen gelassen. Noch nach 8 Tagen war sie unverändertes cyansaures Ammoniak. Eine andere Portion blieb in einem offenen Gefäße, nur leicht mit Papier bedeckt, stehen. Schon nach 2 Tagen war sie, während sie beständig nach Ammoniak roch, fast ganz in Harnstoff verwandelt. Jedoch ist zu bemerken, daß sie beim Auflösen in Wasser viel unlösliche Cyanursäure zurückliefs, was zwar mit dem frisch bereiteten cyansauren Ammoniak auch der Fall ist, jedoch nicht in solcher Menge. Indessen möchte diese fremde Beimischung wohl nur zufällig seyn, da sich die Cyansäure bei allen Gelegenheiten so leicht in diese un-

lösliche Säure verwandelt; und dafs sie nachher in dem, aus dem Salze entstandenen, Harnstoff in gröfserer Menge vorhanden zu seyn scheint, könnte darin seinen Grund haben, dafs die unlösliche Säure in einer Auflösung von cyansaurem Ammoniak viel löslicher ist, als in einer Harnstofflösung.

Diese Erscheinung, dafs sich beim Zusammentreten von Ammoniak mit liquider Cyansäure zuerst wirkliches cyansaures Ammoniak bildet, und dieses sich erst beim Schmelzen, oder Kochen und Verdunsten seiner Lösung in Harnstoff verwandelt, führte auf die Idee, dafs auch auf die Weise, wie zuerst der Harnstoff künstlich dargestellt wurde, nämlich durch Zersetzung von cyansaurem Bleioxyd mit flüssigem Ammoniak, anfangs cyansaures Ammoniak gebildet werde. Diefs ist in der That der Fall, und es ist dieser Umstand früher deshalb übersehen worden, weil niemals die Flüssigkeit, sondern immer nur der nach ihrer Verdunstung zurückbleibende Harnstoff untersucht wurde. Wenn man also wasserfreies cyansaures Bleioxyd durch flüssiges Ammoniak, oder cyansaures Silberoxyd durch eine Salmiakaauflösung zersetzt, so enthält die Flüssigkeit anfangs nicht Harnstoff, sondern cyansaures Ammoniak. So wie man sie kocht, entwickelt sie Ammoniak, was lange anhält, und so wie diefs aufhört, ist darin Harnstoff enthalten.

Aus diesen Thatsachen geht also hervor, dafs das cyansaure Ammoniak ein basisches Salz ist, welches sich unter Verlust von Ammoniak in Harnstoff verwandelt.

Liquide Cyansäure und Alkohol.

Die Idee, dafs sich die liquide Cyansäure in Alkohol auflösen und vielleicht unzersetzt darin erhalten werde, veranlafste uns, das Gas derselben in absoluten Alkohol zu leiten. Bei diesem Versuche wurde dasselbe rasch und vollständig absorbirt, und der Alkohol erhitzte sich so stark, dafs er zu kochen anfang; es entwickelte sich aber

kein permanentes Gas. Während dessen setzte sich in dem Alkohol in bedeutender Menge ein weißes, krystallinisches Pulver ab, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit noch vermehrte. — Dieser Körper ist eine Verbindung der Cyansäure mit Aether und Krystallwasser. Der Analogie und dem Sprachgebrauch gemäß, kommt ihm also der Name *Cyanäther* zu.

Nachdem man die Flüssigkeit davon abgegossen hat, spült man ihn noch einige Mal mit kaltem Alkohol ab und trocknet ihn. Er bildet so ein schneeweißes, krystallinisches Pulver. Aber aus seiner heißen Auflösung in Alkohol, und besonders aus einem Gemische von Alkohol mit Aether, erhält man ihn beim langsamen Erkalten oder freiwilligen Verdunsten in regelmäßigen, prismatischen Krystallen. Sie sind klar und durchsichtig, und haben, ähnlich mehreren Salzen der vegetabilischen Salzbasen, einen eigenthümlichen perlmutterartigen Glanz.

Der Cyanäther hat weder Geruch noch deutlichen Geschmack; seine Auflösung verhält sich zu Lackmuspapier ganz neutral. In kaltem Wasser ist er kaum löslich, und die Krystalle lassen sich, gleichsam wie fettig, nur schwierig mit Wasser benetzen, weshalb sie auch leicht darauf schwimmend bleiben. In kochendem Wasser löst er sich in größerer Menge, jedoch nur langsam, auf; beim Erkalten scheidet sich der größte Theil in feinen, langen, undurchsichtigen, moosartig verworrenen Nadeln, niemals in soliden Krystallen, ab. Seine Auflöslichkeit in Alkohol ist schon erwähnt. Auch in kochendem Aether ist er, wiewohl nur in sehr geringer Menge, löslich. Auch von kochender Salpetersäure und Schwefelsäure wird er, wie es scheint, ohne Zersetzung dieser Säuren aufgelöst.

Charakteristisch ist das Verhalten des Cyanäthers beim Erhitzen in offener Luft. Er schmilzt leicht zu einem klaren Liquidum, welches beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. Aber bei diesem Schmelzen verflüchtigt sich ein Antheil davon als geruchloser Rauch,

welcher, indem er in der Luft zu höchst feinen Nadeln krystallisirt, voluminöse, sehr leichte Flocken bildet, welche, ganz ähnlich den Zinkblumen, in der Luft des Zimmers herumfliegen. Auch auf der geschmolzenen Masse bildet sich, so wie sie zu erkalten anfängt, ähnlich wie bei erhitzter Oxalsäure, eine voluminöse wollige Vegetation. Der Dampf des Cyanäthers läßt sich entzünden und verbrennt mit ähnlich gefärbter Flamme wie Cyangas.

Diese Art von Verflüchtigung findet aber, wie bei mehreren anderen Körpern, nur in offener Luft statt. In einem verschlossenen Gefäße verhält sich der Cyanäther anders. Erhitzt man ihn in einer Retorte, so sublimirt sich allerdings anfangs bei seinem Schmelzen eine unbedeutende Menge, aber der größte Theil wird zersetzt. Die geschmolzene Masse geräth, bei einer Temperatur, wobei concentrirte Schwefelsäure zu rauchen anfängt, in starkes Kochen, während dessen eine klare Flüssigkeit in ätherartigen Streifen überdestillirt und sich in der Vorlage ansammelt. Diese Flüssigkeit ist *Alkohol*. Die Masse in der Retorte wird zuletzt wieder fest, weiß, undurchsichtig. Sie ist nun reine *Cyanursäure*, die sich durch Auflösen in kochendem Wasser in farblosen Krystallen erhalten läßt. Dieses Verhalten des Cyanäthers liefs schon im Voraus mit ziemlicher Sicherheit seine, den anderen Aetherarten analoge Zusammensetzung vermuthen.

In einem Versuche lieferten 32 Th. trockner Cyanäther, bei der Destillation, 20 Th. zurückbleibende Cyanursäure. Allein diese Zahlen sind nur für eine Approximation zu halten, da der Versuch nur einmal angestellt wurde, und außerdem bei dieser Zersetzung noch eine kleine Menge liquider Cyansäure entwickelt wird, die mit dem Alkohol übergeht, und in ihm von Neuem ein wenig Cyanäther regenerirt.

In einer heißen Auflösung von kaustischem Kali löst sich der Cyanäther leicht auf, und er wird davon auf analoge Weise, wie die anderen Aetherarten, zersetzt,

unter Entwicklung von Alkoholdampf, der beim Kochen der Auflösung lange wegzugehen fortfährt. Die rückständige alkalische Flüssigkeit enthält nicht Cyanursäure, sondern Cyansäure, und entwickelt mit Säuren ihren Geruch und Kohlensäure.

Wir versuchten vergeblich, den Cyanäther auf indirectem Wege, nämlich durch Vermischung von concentrirter Schwefelsäure mit einer heißen Auflösung von Harnstoff (cyansaurem Ammoniak) in Alkohol, darzustellen; wenigstens wollte aus der Flüssigkeit nichts herauskrystallisiren *).

Mit Aether scheint die liquide Cyansäure, eben so gut wie mit Alkohol, Cyanäther zu bilden. Doch ist zu bemerken, daß der zum Versuche angewandte Aether nicht vollkommen wasser- und alkoholfrei war. Der Aether behielt nachher noch lange den starken Geruch der liquiden Cyansäure, und schon sein Dampf röthete stark das Lackmuspapier. Nach einiger Zeit schossen darin auch schöne Krystalle von Harnstoff an.

Der Alkohol, woraus sich der Cyanäther bei seiner Bereitung abgesetzt hat, riecht anfangs stark nach Cyansäure und reagirt sauer, welche Eigenschaften sich aber nach einiger Zeit verlieren; zuweilen nimmt er nachher auch einen schwachen Geruch nach Blausäure an, was zufällig ist. Beim Verdunsten desselben bleibt ein weißes Pulver zurück, welches hauptsächlich aus Cyanäther, zum Theil aber auch aus Harnstoff besteht. Mit wenigem kalten Wasser läßt sich letzterer ausziehen; allein auch hier, wie überall, wo er mit einer fremden Materie vermischt vorkommt, ist er nicht so leicht rein abzuscheiden.

*) Wasserfreie Schwefelsäure vereinigt sich unter Erhitzung mit Harnstoff zu einer festen Masse, die sich mit starker Erhitzung in Wasser löst, woraus nach längerer Zeit viele klare Krystalle von schwefelsaurem Ammoniak anschießen.

I. 0,137 Grm. Cyanäther lieferten bei 0° und 28" B. 117 C. C. Gas, ferner gab diese Portion 0,074 Wasser.

II. Bei einem zweiten Versuch wurden von 0,160 Grm. bei 17° und 27" B. 140 C. C. Gas und 0,080 Wasser erhalten.

Bei zwei anderen Versuchen wurde von 0,310 Grm. Cyanäther, 0,176 Grm. Wasser erhalten. Das Mittel aller Wasserstoffbestimmungen ist 6,044 Procent. In dem Gasgemenge, welches durch die Verbrennung des Aethers mit Kupferoxyd erhalten wird, befindet sich ferner Kohlensäure zum Stickgas in dem Verhältniß = 4 : 1.

Berechnet man obige Resultate auf die Weise, daß man $\frac{1}{2}$ des erhaltenen Gasvolumens als Cyan und $\frac{2}{3}$ als Kohlenstoff betrachtet, so erhält man, wenn man erwägt, daß die Hälfte des Kohlenstoffs schon mit in dem Cyan begriffen ist:

37,889	38,30 Cyan
17,956	17,75 Kohlenstoff
6,044	6,04 Wasserstoff
38,111	37,91 Sauerstoff
<hr/> 100,000	<hr/> 100,00.

Berechnet man diese Zahlen auf Atome, indem man zum Cyan die Sauerstoffmenge hinzu addirt, welche zu seiner Verwandlung in Cyansäure nöthig ist, so findet man, daß der Cyanäther eine Verbindung von gleichen Atomen Cyansäure, Wasser und Alkohol ist, entsprechend der Formel:

welche die procentische Zusammensetzung giebt:

Cyansäure	51,628
Wasser	13,508
Alkohol	34,861
	<hr/> 100,000.

Der Cyanäther ist demnach Harnstoff, worin das Ammoniak durch 1 Atom Alkohol vertreten ist. Er läßt sich indess auch als eine Verbindung von Cyanursäure und Alkohol ohne Wasser, oder Aether mit Wasser betrachten, wie leicht aus der obigen Formel zu ersehen, da dieselbe sich auch so schreiben läßt:

oder

Ersterer entspricht die procentische Zusammensetzung:

Cyanursäure	65,136
Alkohol	31,864
	<hr/>
	100,000

letzterer:

Cyanursäure	65,136
Aether	28,110
Wasser	6,754
	<hr/>
	100,000.

Bei der Destillation des Cyanäthers gehen, wie bereits erwähnt, Alkohol und liquide Cyansäure über, und 62 Procent feste Cyanursäure bleiben zurück. Entstände hierbei keine liquide Cyansäure, so würde man 65,14 Procent Cyanursäure erhalten haben. Man sieht, der Versuch stimmt sehr gut mit der Theorie.

Die Zersetzung dieses Aethers zeigt auch, wie passend die Vergleichung desselben mit dem Harnstoff ist, da er sich dabei ganz analog wie dieser verhält, und ein zweites Beispiel von der Umwandlung der Cyansäure in Cyanursäure liefert.