VII.

Ueber einige Verbindungen des Cyans (Blaustoffs),

von

FRIEDR. WÖHLER, Stud. med. in Heidelberg *).

1. Ueber die Schwefel-Blausture, und einen bei ihrer Zersetzung sich abscheidenden Körper.

Die folgenden Thatfachen, die sich mir bei Untersuchung der Schwefel-Blausture dargeboten haben, mögen vielleicht weniger geeignet seyn, die Natur und das Verhalten dieser Verbindung in ein klares Licht zu setzen, als die Aufmerksamkeit der Chemiker von neuem darauf zu lenken. Es sind wenige Körper, die, vorzüglich bei ihren Verbindungen, sich so leicht und auf so mannigfaltige Art zersetzen und wieder zu neuen Körpern zusammensetzen, als das Cyan; daher ist die Untersuchung weniger mit so vielen Schwierigkeiten als die des Cyans verbunden.

*) „Da die in der Abhandlung beschriebenen Versuche im hiesigen Laboratorium unter meinen Augen theils neu angestellt, theils wiederholt wurden, so kann ich für die Richtigkeit der hier mitgetheilten Angaben einstehen.“ (Aus einem Briefe des Hofr. Gmelin in Heidelberg.) Hr. Gay-Lussac's Cyanogène habe ich in der Bearbeitung seiner Untersuchung über die Blausäure in Jahrg. 1818 St. 5 dieser Annalen durch *Blaustoff* übersetzt; sollte es folgerecht seyn diesen Namen zu verwerfen, wenn man den „Blausture“ beibehält? *Gilb.*

Um wasserfreie Schwefel-Blausäure darzustellen, wählte ich ein Verfahren, das dem analog ist, wodurch man die reine Blausäure erhält. Ich bereitete nämlich Schwefel-Cyan-Quecksilber durch Vermischen einer Auflösung von Schwefel-Cyan-Kalium mit der Auflösung von salpetersaurem Quecksilber-Oxydul. Das hierbei niederfallende Schwefel-Cyan-Quecksilber zeigt, getrocknet, folgendes merkwürdige Verhalten: Erhitzt man es gelinde, so schwillt es plötzlich, sich gleichsam aus sich selbst in wurmartigen Gestalten windend, um das Vielfache seines vorigen Umfangs auf, zu einer sehr leichten Masse von der Farbe des Graphits, unter Entwicklung von etwas Schwefel-Kohlenstoff, Stickgas und Quecksilber. Bei weiterem Erhitzen bleiben dieselben Körper nebst Zinnober. — Diese durch gelindes Erhitzen erhaltene aufgeschwollene Masse liefert, mit Kupferoxyd geglüht, eine Menge Gas aus Kohlensäure und Stickgas bestehend, und zwar in dem Verhältnisse, in welchem sie durch Zersetzung des Cyans entstehen. Sie wird weder durch Kochen mit Kali-Auflösung, noch durch die concentrirtesten Säuren angegriffen. Nur in Salpeter-Salzläure löst sie sich, nachdem sie zuvor weißgelb geworden ist, mit Entwicklung von Salpetergas auf.

Ich brachte nun kleine, bei 80° R. getrocknete Kugeln von Schwefel-Cyan-Quecksilber in Hydrothion-Gas (Schwefel-Wasserstoff-Gas), das über Quecksilber in einer oben gekrümmten Glasröhre gesperrt war. So oft man den Versuch wiederholt, zeigen sich stets folgende Erscheinungen: Die Kugeln werden sogleich gelb, und gleich darauf schwarz, das Quecksilber fängt an zu steigen, und an der Wand der

Röhre läuft eine wasserhelle Flüssigkeit in ätherartigen Streifen herunter, die aber sehr bald gelb wird und dann zu einer Pommeranzen-gelben Materie erstarrt. Dreht man nun die Röhre herum, so ist alle Hydrothionsäure verschwunden, man bemerkt aber einen starken Geruch nach Blausäure, deren Gegenwart sich dadurch noch bestimmter darthun läßt, daß ein mit Kali-Auflösung benetztes Papier, das man erst in die Röhre hält und dann in saure Eisen-Auflösung bringt, sich blau färbt. Es wird also alle Hydrothionsäure verschluckt, und der Gasrückstand ist Blausäure-Dampf. Ich habe mich versichert, daß dabei kein anderes Gas frei wird.

Man erhält genau dieselben Erscheinungen, wenn man das Schwefel-Cyan-Quecksilber in Hydro-Chlor-Gas (Salzsäure-Gas) bringt. Die Einwirkung ist noch viel rascher, allein die entstehende Flüssigkeit wird durch Calomel verunreinigt, der mit in die Höhe gerissen wird. Wenn das Schwefel-Cyan-Quecksilber zuvor durch Hitze aufgeschwollen ist, so sind Hydrothion- und Hydrochlor-Gas, selbst mit Anwendung von Wärme, ohne Wirkung auf dasselbe.

Als ich Schwefel-Cyan-Quecksilber mit concentrirter Salzsäure in einer Retorte erwärmte, fing eine weiße Flüssigkeit zu destilliren an, aber nur wenige Tropfen gelangten in die Vorlage; sie wurde völlig in die Pommeranzen-gelbe Substanz verwandelt, welche die ganze innere Fläche der Retorte überzog. Zugleich drang eine Menge Blausäure-Dampf durch die Fugen der Vorlage. — Um die gelbe Materie rein und in größerer Menge zu erhalten, ließ ich Hydrothion-

Gas, das durch Chlor - Calcium getrocknet war, über erwärmtes Schwefel - Cyan - Quecksilber, in eine weite Glasröhre streichen. Die Flüssigkeit, welche sich im obern und vordern Theile der Röhre in Tropfen ansammelte, wurde schnell gelb und erstarrte sogleich zu durchsichtigen, bläsgelben, sternförmig vereinigten Strahlen, (krySTALLisirte wasserfreie Schwefel - Blausäure, durch gelbe Substanz gefärbt?) Diese KrySTALLE zeigten sich am folgenden Tage, unter Verlust der Durchsichtigkeit und Erhöhung der gelben Farbe, in die erwähnte gelbe Substanz verwandelt.

Man sieht also, daß in diesen Versuchen ein flüssiger Körper entsteht, der sehr schnell in eine Pommeranzen - gelbe Substanz und in Blausäure zerlegt wird. Es ist wohl die natürlichste Annahme, die wasserfreie Schwefel - Blausäure habe die Eigenschaft, in Blausäure und in die gelbe Materie zu zerfallen. Wenn sich dieses aber wirklich so verhielte, so müßte diese gelbe Materie, da sie kein Schwefel ist, noch Blausäure enthalten, oder was dasselbe ist, sie müßte Schwefel - Blausäure weniger einem Verhältnisse Blausäure seyn. Ehe ich die Eigenschaften dieses *gelben Körpers* beschreibe, will ich noch anführen, *auf welche Arten er noch entsteht*.

Hr. von Grotthuß führt in Schweigg. Journ. B. 20 an, es scheide sich Schwefel ab, wenn man Schwefel - blausaures Kali mit einer Auflösung von chlorsaurem Kali in Salzsäure erhitze, und er hat hierauf seine Analyse der Schwefel - Blausäure gegründet. Aber bei Wiederholung des Versuchs fand ich, daß das, was er für Schwefel hält, nichts andres als die gelbe Sub-

stanz ist. Schon durch ihre schöne orangegelbe Farbe ist sie vom Schwefel verschieden.

Ferner erhält man sie, und zwar am vorthieilhaf-
testen, wenn man verdünnte Salpetersäure mit der
Auflösung von Schwefel-blausaurem Kali kocht. So
wie aber der Körper entstanden ist, muß man mit Er-
hitzen aufhören und sogleich filtriren, er wird sonst
wieder zerstört.

Bei der Bereitung der wässerigen Schwefel-Blau-
säure aus dem Kalisalze durch Schwefelsäure bleibt,
nach Hrn Vogel, kohlenhaltiger Schwefel zurück, und
nach demselben läßt die Schwefel-Blausäure im Son-
nenlichte Schwefel fallen. Wahrscheinlich ist es in
beiden Fällen nicht Schwefel, sondern die gelbe Sub-
stanz.

Endlich war es leicht zu vermuthen, daß der
Körper, der sich in dem Kreise der Voltaischen Säule
am + Pol aus dem Schwefel-blausaurem Kali abschei-
det, und den Hr. von Grotthufs ebenfalls für Schwefel
hält, nichts andres als die in Untersuchung stehende
gelbe Substanz ist. Ich habe diesen Versuch mit 30
Plattenpaaren von der Größe eines Laubthalers wie-
derholt, und erhielt in einem Tage so viel von der
Substanz, als hinreichend war, sie durch die verschie-
denen Reactionen als den fraglichen Körper zu charak-
terisiren. Das Gas, welches sich dabei an dem — Pol
entwickelt, von welchem Hr. von Grotthufs sagt, es
könne ein Gemisch von Kohlen-Wasserstoffgas und
Stickgas seyn, ist wohl nichts andres als mit Cyangas
vermishtes Wasserstoffgas, da man gleich im ersten
Augenblicke den eigenthümlichen Geruch des Cyans
erkennt. Wahrscheinlich scheidet es sich mit dem

gelben Körper am + Pol ab, wird sogleich vom Wasser aufgenommen und theilt dann dem durchstreichenden Wasserstoffgase seinen Geruch mit. Nachdem die Flüssigkeit von dem gelben Körper hell abfiltrirt war, hatte sie einen starken Geruch nach Cyan, und setzte in einigen Stunden noch gelbe Substanz ab, welches von der Auflöslichkeit derselben in wässerigem Cyan herzurühren scheint.

Es war nicht unwahrscheinlich, daß wenn ein hydrothionsaures Alkali Cyan aufnimmt, hierdurch entweder schwefel-blaufraues Alkali oder eine Verbindung des gelben Körpers mit letzterem entstehe. Aber es treten hier ganz andere Erscheinungen ein. Läßt man Cyangas durch hydrothionigsaures Ammoniak (*Spiritus Beguini*) streichen, so wird es von diesem in großer Menge absorbirt. Es scheidet sich anfangs eine tief-pommeranzengelbe Substanz ab, die nun so dunkler wird, je mehr sich die Flüssigkeit der Sättigung nähert, und die Flüssigkeit selbst wird schwarzbraun. Beim Abfiltriren erscheint die abgechiedene Materie dunkelbraun und krySTALLINISCH. Sie löst sich durch Kochen im Wasser auf, und krySTALLISIRT beim Erkalten wieder heraus. Sie löst sich in den Alkalien zu rothbraunen Flüssigkeiten auf, woraus sie durch Säuren unverändert abgechieden wird. Man erhält denselben Körper durch Sättigung des reinen hydrothionsauren Ammoniaks mit Cyan. Auch hier ist er erst orangefarben, und bei dieser Farbe unterscheidet er sich in nichts von dem braunen, als durch seine Unauflöslichkeit im Wasser. — Läßt man hydrothionsaure Baryt-Auflösung Cyan absorbiren, so wird sie schwarzbraun. Es scheint dieselbe Flüssigkeit zu

seyen, die Gay-Lussac erhielt, als er Schwefel-Baryum in Wasser auflöste, über das er zuvor in der Hitze hatte Cyangas streichen lassen. Sie wird durch alle Säuren unter Abscheiden einer braunen Substanz zer-
 setzt. Essigsäure zerstört diese nicht wieder und ist daher am geschicktesten dazu. Dieser braune Körper verhält sich wie die oben beschriebenen. — Als ich endlich Hydrothionsäure mit einem Ueberschusse von Cyangas zusammenbrachte, entstanden nach einigen Stunden die bekannten gelben Nadeln in Menge. Cyan- und Hydrothion-Gas hatten sich in dem Verhältnisse von 1 zu 1,5 verbunden. Zu dem übrig bleibenden Cyan wurde noch $1\frac{1}{2}$ Maass Hydrothionsäure gelassen. Die Gase verschwanden außerordentlich schnell, vielleicht weil sie einige Augenblicke dem Sonnenlichte ausgesetzt waren. Die Nadelchen hatten sich sehr vermehrt, aber sie waren nun nicht mehr gelb und durchsichtig, sondern undurchsichtig und braun, und verhielten sich auch sonst in allem wie der auf andre Arten erhaltene krystallisirte Körper. Dieser aber unterscheidet sich in seinem sonstigen Verhalten durchaus von der gelben Materie, die durch Zersetzung der Schwefel-Blausäure erhalten wird.

Auf welche Art auch dieser gelbe Körper entstanden ist, hat er ein gleiches Verhalten. Nur der durch Hydrothionsäure und Schwefel-Cyan-Quecksilber dargestellte zeigt einige Abweichungen, die aber nur davon herzurühren scheinen, daß noch Schwefel-Blausäure innig damit vermischt ist; denn je mehr man diese zu entfernen sucht, um so mehr wird er dem auf jede andre Art bereiteten gleich.

Die *Eigenschaften* dieses Körpers sind folgende:

Er ist ein Pommeranzen-gelbes, nicht krySTALLISIRTES, in *Wasser* unauflösliches Pulver, das aber durch Kochen mit Wasser etwas zerlegt zu werden scheint. In *Alkohol* ist er wenig, in *Vitriolöl* in größerer Menge auflöslich, und wird daraus durch Wasser unverändert abgeschieden. Concentrirte *Salpetersäure* zerlegt das Pulver. Erhitzt man es in einer Glasröhre, so entwickelt es Schwefel, wird schwarz und verglimmt endlich wie Kohle.

In *Kali*-Auflösung löst sich ein Theil des gelben Körpers mit gelber Farbe auf, der größte Theil aber wird dunkler und bleibt, wenn man keine Wärme anwendet, unauflöst. Gießt man dann das Kali rein ab, nimmt auch die letzten Anthelle durch Alkohol weg und schüttet nun Wasser auf den orangefarbenen unauflöslichen Rückstand, so verändert er plötzlich seine Farbe ins Rubin-rothe, und löst sich sogleich im Wasser auf. Diese Auflösung ist rothgelb, neutral und läßt beim Abdampfen eine durchsichtige, rothe, spröde, unkrySTALLISIRTE Masse zurück, die ihre Auflöslichkeit in Wasser nicht verloren hat. Die trockne Masse läßt beim Erhitzen in einer Glasröhre Schwefel sublimiren, und es bleibt ein beim stärkeren Erhitzen wie Wasser fließender, beim Erkalten weiß erstarrender Rückstand. Dieser ist reines *Schwefel-Cyan-Kalium*. Der gelbe Körper geht also mit dem Kali eine Verbindung ein, die schwierig in wässrigem Kali, leicht in Wasser auflöslich ist, und sich beim Erhitzen auf diese Art zerlegt. Die Auflösung dieser Verbindung giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen schön Citron-gelben Niederschlag, welcher mit Borax vor dem Löthrohr auf der Kohle geschmolzen, kleine Bleikörner

liefert. Sie fällt salpetersaure Silber-Auflösung etwas dunkler gelb; der Niederschlag wird zuletzt braun, und giebt mit Borax vor dem Löthrohr geschmolzen leicht ein Silberkorn. — Die Auflösung der Kali-Verbindung röthet nicht im Mindesten die Eisenoxyd-Salze. Sie fällt Kupfer- und Quecksilber-Auflösung ebenfalls gelb. Säuren scheiden die gelbe Substanz aus ihr ab.

Der gelbe Körper löst sich, wiewohl nicht in Menge, mit gelber Farbe in *Ammoniak* auf; der unaufgelöst bleibende Theil zeigt sich beim Abgießen des Ammoniaks nicht in Wasser auflöslich; aus der Auflösung geht beim Erhitzen alles Ammoniak fort. Eben so löst er sich in *Barytwasser* durch Kochen etwas auf, aber auch hier ist der unaufgelöst bleibende Theil beim Abgießen des Barytwassers in Wasser nicht auflöslich.

Wird in eine mit dem Quecksilber-Apparate in Verbindung stehende Glasröhre, *Kalium* und ein Ueberschuß des gelben Körpers, der bei 84° R. lange getrocknet worden, zusammen gebracht, so bedarf es nur Erwärmung daß sie mit starker Feuerentwicklung auf einander wirken. Es entwickelt sich mit Heftigkeit Gas, das brennbar also wohl Wasserstoffgas ist, und in der Röhre bleibt eine zum Theil geschmolzene braune Materie, die sich, mit Hinterlassung von unzeretzter gelber Substanz, ruhig in Wasser mit gelber Farbe auflöst, zu hydrothionsaurem und schwefelblausaurem Kali. Die Auflösung entwickelte mit Salzsäure Hydrothionsäure, und gab dann mit Eisenoxyd-Auflösung dunkelrothe Färbung.

Beim Erhitzen des gelben Körpers mit seinem 20-fachen Gewichte *Kupferoxyd*, erhält man eine Menge

Gas. Man mag aus Schwefel-Cyan-Quecksilber entstandenen, oder durch Salpetersäure ausgeschiedenen angewendet haben, so wird dieses Gas durch Bleihyperoxyd nicht, durch Kali aber um $\frac{2}{3}$ vermindert, welches beweist, daß der gelbe Körper Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthält wie das Cyan.

Da durch die hier angeführten Versuche dargethan ist, daß sich der gelbe Körper aus der wasserfreien Schwefel-Blausäure abscheidet, während nichts anderes als Blausäure frei wird, daß er Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältnisse enthält, wie das Cyan, daß er beim Erhitzen mit Kalium Wasserstoffgas entwickelt, und daß endlich die Verbindung desselben mit Kali beim Erhitzen, unter Verlust von Schwefel, in Schwefel-Cyan-Kalium verwandelt wird, — so darf man als wahrscheinlich annehmen, daß, während die Schwefel-Blausäure, nach den Untersuchungen von Berzelius, aus 2 Mischungs-Gewichten Schwefel und 1 Mischungs-Gewicht Blausäure besteht, der hier beschriebene gelbe Körper aus 4 Mischungs-Gewichten Schwefel und 1 Mischungs-Gewicht Blausäure zusammengesetzt ist, und daß also bei der freiwilligen Zersetzung der Schwefel-Blausäure die Hälfte der Blausäure in Freiheit gesetzt wird, während die andre Hälfte mit allem Schwefel verbunden, den gelben Körper bildet. Ist diese Ansicht richtig, so müssen wir diesen Körper, da er mit Salzbasen Verbindungen eingeht, für *geschwefelte* (schwefelhaltende) Schwefel-Blausäure nehmen.

2. Ueber das Jod-Cyan (den Jodine-Blaustoff).

Nach Davy (in Gilb. Annal. B. 54 S. 385) erhält man das Jod-Cyan durch Erhitzen des Cyan-Quecksilbers mit Jod, und, so viel ich weiß, ist diese Notiz das einzige, was über diese Verbindung bekannt ist.

Jod wirkt schon in der Kälte auf das Cyan-Quecksilber; das Gemisch wird bald fleischfarben, und eine sehr geringe Wärme reicht hin um es scharlachroth werden und das Jod-Cyan sublimiren zu lassen. Da aber auf diese Art zuletzt immer auch Jod-Quecksilber und metallisches Quecksilber sublimirt wird, so ist es besser, Cyan-Silber anzuwenden. Das Gemisch von diesem und Jod wird citrongelb, und die Sonnenwärme reicht hin, daß sich Jod-Cyan in Gestalt kleiner weißer Nadelchen sublimirt, die sich oft sternförmig zusammen gruppiren und oft den ganzen Raum der Glasröhre ausfüllen.

Das Jod-Cyan hat einen sehr stechenden Geschmack und Geruch, welcher letztere aus dem des Cyans und dem des Jods gemischt zu seyn scheint. Es löst sich in Wasser unverändert auf, und die Auflösung reagirt weder sauer, noch fällt sie Metall-Auflösungen. Setzt man aber einen Tropfen Kali, dann Eisenoxyd-oxydul-Auflösung und zuletzt Salzsäure zu, so erhält man Berlinerblau. Eben so wenig wird Stärke, in die Auflösung des Jod-Cyans gebracht, blau gefärbt; aber diese geschieht sogleich, sobald man dann einen Tropfen einer Säure zusetzt. Quecksilber mit der Auflösung geschüttelt, wird bald in pulvriges grünlich-gelbes Jod-Quecksilber verwandelt, das zuletzt auch

roth zu werden anfängt. Die Flüssigkeit riecht dann nach Cyan.

Durch *Hydrothionsäure* wird die Auflösung des Jod-Cyans sehr schnell zersetzt. Sie wird sogleich milchweiß durch den sich abcheidenden Schwefel, und die Flüssigkeit enthält dann Hydriodsäure und Hydrocyan Säure, aber keine Schwefel - Blausäure. Bringt man das Jod-Cyan im trocknen Zustande mit wenig Hydrothionsäure zusammen, so wird es sogleich schwarz, man bemerkt deutlich den Geruch der Hydrocyan Säure, und die schwarze Materie, die beim Auflösen im Wasser zurück bleibt, verhält sich wie Jod-Schwefel mit Ueberschuß von Jod.

Salzsäure löst das Jod-Cyan auf, scheint es aber nicht zu verändern.

Antimonpulver zersetzt in der Wärme das Jod-Cyan mit Geräusch; es entsteht braunes Jod-Antimon. Bringt man Jod-Cyan mit *Phosphor* zusammen, so schmilzt letzterer, und öfters geht die Zersetzung mit Feuer-Entwicklung vor sich; es entsteht Jod-Phosphor, der mit Wasser in phosphorige und Hydriod-Säure zerfällt. Bei beiden letzteren Zersetzungen muß nothwendig Cyan abgefchieden werden, aber die Menge des Jod-Cyans, womit ich arbeitete, war zu gering, als daß ich den Geruch des Cyans hätte bemerken können.

Treibt man den Dampf des Jod-Cyans durch eine glühende gläserne Röhre, so wird diese auf einmal mit violettem Jod-Dampf erfüllt.