VI. *Ueber die Umbildung der Cyanwasserstoffsäure und der Cyanüre in Ammoniak und Ameisensäure;*

von Hrn. J. Pelouze.

(Auszug aus den *Ann. de chim. et de phys.* T. XLVIII p. 395.)

Die Gleichheit der Zusammensetzung des ameisen-sauren Ammoniaks ($C^2O^3H^2 + N^2H^6$) und einer Lösung von Cyanwasserstoffsäure in 3 At. Wasser ($C^2N^2H^2 + O^3H^6$), so wie die von Kuhlmann *) beobachtete Bildung von chlorwasserstoffsäurem und schwefelsäurem Ammoniak bei Wirkung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure auf Cyanwasserstoffsäure, gaben die Anregung zu folgenden Versuchen.

Wasserfreie, nach Gay-Lussac's Vorschrift bereitete, Cyanwasserstoffsäure wurde mit etwa gleichem Volumen rauchender Chlorwasserstoffsäure vermischt. Nach 4 bis 5 Minuten gestand die Flüssigkeit, unter merklicher Wärmeentbindung, zu einer krystallinischen Masse. Diese, der Destillation unterworfen, verflüchtigte sich gänzlich, und gab dabei nach einander: Cyanwasserstoff, Ameisensäure und chlorwasserstoffsäures Ammoniak. Die Gegenwart der Ameisensäure in dem flüssigen Destillat ergab sich daraus, dafs dieses, mit Quecksilberoxyd erhitzt, eine lebhaftc Entwicklung von Kohlensäure veranlafste; zwar wurde das Quecksilberoxyd nicht, wie bei reiner Ameisensäure, reducirt, sondern in Chlorür verwandelt. Diefs rührte aber, wie ein Gegenversuch erwies, von der Anwesenheit des Quecksilberchlorids her.

Schwefelsäure wirkt ähnlich auf Cyanwasserstoffsäure, nur schwieriger und langsamer. Bei Destillation des Gemisches erhält man, aufser unzersetzter Cyanwas-

*) S. diese Annalen, Bd. XVI (92) S. 367.

serstoffsäure, Ameisensäure, doch muß man dasselbe zuvor mit Wasser verdünnen, auch keinen zu großen Ueberschuß von Schwefelsäure angewandt haben, weil man sonst statt der Ameisensäure nur Kohlenoxyd und Wasser bekommt.

Diese Erscheinungen erklären, weshalb bei Bereitung der Cyanwasserstoffsäure aus Quecksilbercyanid einerseits die Ausbeute an Säure, und andererseits die Beschaffenheit des Rückstands oft so ungleich ausfällt *); noch bestimmter lehren die folgenden Versuche, daß man hiebei die Chlorwasserstoffsäure nicht im Ueberschuß nehmen darf.

Eine Proportion Quecksilbercyanid, behandelt mit einer Proportion schwach rauchender Chlorwasserstoffsäure, deren Stärke zuvor durch Sättigung bestimmt worden war, gab sehr nahe eine Proportion Cyanwasserstoffsäure, und eine Proportion Quecksilberchlorid, und folglich weder Ameisensäure noch Ammoniaksalz. Bei Anwendung von Chlorwasserstoffsäure im Ueberschuß wurde dagegen nur sehr wenig Cyanwasserstoffsäure erhalten, aber auch Ameisensäure und chlorwasserstoffsaures Ammoniak, welches letztere sich mit dem Quecksilberchlorid zu Alembrothsaltz verband.

Eben so verhielt es sich mit Cyankalium. Ward die Chlorwasserstoffsäure in Ueberschuß angewandt, bestand der Rückstand aus Chlorkalium und Salmiak; im entgegengesetzten Fall fehlte letzteres.

Die Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure, unter Einfluß von Wasser und Säuren, in ameisen-saures Ammoniak veranlaßte die Aufsuchung ähnlicher Fälle, und dadurch die Auffindung eines sehr merkwürdigen, den das Cyankalium darbietet.

Wird eine concentrirte Auflösung von Cyankalium

*) Ob die bald so rasche, bald so langsame freiwillige Zersetzung der so bereiteten Cyanwasserstoffsäure von einem Gehalt an Ameisensäure herrühre, beabsichtigt der Verfasser künftigt zu untersuchen.

bei Ausschluss der Luft in Sieden gehalten, so zersetzt sie sich; indem 1 Proportion Cyankalium auf 4 Prop. Wasser wirkt, entstehen 1 Prop. Ammoniak und 1 Prop. ameisensaures Kali. Diese, alleinig durch das Sieden der Flüssigkeit bewirkte Zersetzung, geschieht anfangs sehr rasch, wird aber allmählig immer langsamer, und ist erst nach oftmaliger Erneuerung des verdampften Wassers vollendet.

Völlig trocken und vor dem Zutritt der Luft geschützt, läßt sich bekanntlich das Cyankalium ohne Zersetzung glühen, so stark wie man will; allein der Zusatz eines Ueberschusses von Aetzkali bewirkt auch hier, wie vorhin, Bildung von Ammoniak und ameisensaurem Kali, welches letztere, bei Verstärkung des Feuers, sich etwas vor der dunkeln Rothgluth zersetzt, und zwar so, daß es *einer* Proportion von dem im Aetzkali enthaltenen Wasser *eine* Proportion Sauerstoff raubt, und dadurch, unter Entwicklung *zweier* Proportionen Wasserstoffgas, in *zwei* Proportionen kohlen saures Kali übergeht *).

Feuchtes Cyanquecksilber giebt bei Erwärmung zwar auch etwas Ameisensäure; allein der größte Theil derselben wird durch das Quecksilberoxyd zersetzt, und es erfolgt daraus, außer der Bildung von Ammoniak und Cyansäure, Entwicklung von Kohlensäure, die man beobachtet, und Reduction des Oxyds.

Das ameisensaure Ammoniak, wiewohl es genau die Zusammensetzung von einer Lösung von Cyanwasserstoffsäure in 3 Proportionen Wasser hat, liefert mit Eisensalzen kein Berlinerblau, und besitzt auch keine giftigen Eigenschaften, wie Hr. Pelouze theils an sich erprobte, da er ein Gramm in Wasser gelöst ohne Beschwerde ein-

*) Für die Berlinerblau-Fabrikanten gehen daraus die Vorschriften hervor: 1) beim Glühen der thierischen Stoffe mit Kali, letzteres nicht in Ueberschuss zu nehmen, und 2) den Rückstand nicht mit Wasser zu kochen, noch heiß in Wasser zu schütten, sondern kalt auszulaugen und vor dem Abdunsten die schwefelsaure Eisenlösung hinzuzusetzen.

nahm, theils durch Hrn. Kunckel, d. Sohn, an Thieren mit gleich negativem Erfolge erproben liefs *).

Das ameisensaure Ammoniak ist weifs, sehr löslich in Wasser und von frischem stechenden Geschmack. Bei 120° C. schmilzt es vollkommen, bei 140° giebt es ein wenig Ammoniak ab, und bei 180° C. zerfällt es in Cyanwasserstoffsäure und Wasser. Nimmt man diese Operation in einer langen, engen Röhre vor, die in bis 180° bis 200° C. erhitztes Quecksilber gesteckt ist, so bleiben nur Spuren von ameisensaurem Ammoniak unzersetzt. Das Product der Destillation ist eine ungemein concentrirte Cyanwasserstoffsäure, die weniger als ihr Gewicht an Wasser enthält. Diese Zersetzung kann nicht besser als mit der des salpetersauren Ammoniaks in Wasser und Stickstoffoxydul verglichen werden, und geschieht eben so leicht wie diese.

*) Hr. Pelouze erinnert hiebei an die Erfahrung einiger Aerzte, daß mit Wasser verdünnte Blausäure nicht immer giftig wirke; er hält dadurch die Annahme für erlaubt, es könne dieselbe wohl in solchen Fällen in ameisensauren Ammoniak übergegangen seyn.

Zur Kupfertafel V.

Fig. 14 stellt Prof. Liebig's Apparat zum Sättigen von Flüssigkeiten mit Gasen vor.

Fig. 15 ist der Apparat zu Rectificationen.

Eine Anwendung beider Vorrichtungen auf die Darstellung des Chlorals findet sich im vorhergehenden Hefte, S. 252, beschrieben.