V. *Ueber die Schwefelcyanmetalle;*
von Meitzendorff.

Es sind fast dreißig Jahre verflossen, seit Porret seine Versuche über die Schwefelcyanmetalle bekannt gemacht hat ¹⁾, die außerdem so wenig vollständig waren, daß man von der Mehrzahl dieser Salze fast nichts weiter anzugeben weiß, als daß sie in Wasser leicht auflöslich seyen. Später beschrieb Th. v. Grotthufs einige dieser Verbindungen ²⁾, doch war seine Arbeit, gleichwie die spätere von Berzelius, mehr auf die Zusammensetzung der Säure selbst und des Kalisalzes gerichtet.

In neuerer Zeit untersuchte Liebig ³⁾ das neutrale und basische Schwefelcyanblei, so wie Claus ⁴⁾ das Kupfer- und Quecksilbersalz, Boekmann ⁵⁾ endlich die Doppelsalze, welche das Quecksilbercyanid mit verschiedenen Sulfocyaniden bildet.

Ich habe mich in dem Laboratorium des Hrn. Dr. Rammelsberg in Berlin mit der Darstellung und näheren Untersuchung dieser Klasse von Verbindungen beschäftigt, und theile im Nachfolgenden die Resultate der Arbeit mit, in welcher einzelne Punkte, wie z. B. die merkwürdige Zersetzung, welche das Sulfocyanür des Kupfers durch Wasser erfährt, von besonderem Interesse seyn möchten.

Die zur Darstellung der Salze erforderliche Säure wurde stets durch Destillation aus dem Schwefelcyanka-

1) *Phil. Transact. f.* 1814. — *Schweigg. Journ.* XVII. S. 274.

2) *Schweigg. Journ.* S. XX. 226.

3) *Diese Annalen*, Bd. XV. S. 545.

4) *Journ. f. prakt. Chemie*, XV. S. 401.

5) *Annalen der Pharmacie*, XXII. S. 153.

lium mittelst einer Säure dargestellt. Die angewandte Säure war verschiedener Art, es wurde Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Weinsteinsäure dazu genommen, ohne dadurch eine wesentliche Verschiedenheit hinsichts der Ausbeute an Säure zu erhalten. Auch waren die Nebenproducte dieselben, die in einer Entwicklung von Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff bestanden.

Im Rückstande befand sich, ausser dem Kalisalze und dem gleichzeitig gebildeten Ammoniaksalze, ein unlöslicher, gelber und flockiger Körper, den man im Allgemeinen für Schwefelcyan hält.

Dies sind die Nebenproducte, deren Quantitäten nach der Verschiedenheit der angewendeten Säuremenge und ihrer Verdünnung oder nach der Temperatur bei der Destillation veränderlich waren.

Stärkere und mehr Säure, so wie höhere Temperatur gaben mehr von ihnen; weniger und verdünntere Säure, so wie niedrigere Temperatur erhöhten dagegen die Ausbeute an Schwefelcyanwasserstoffsäure, und die Erzeugung von Schwefelkohlenstoff blieb mitunter ganz aus.

Um eine nicht zu schwache Säure zu erhalten, wurde das Verhältniß von gleichen Atomen Schwefelcyankalium und Schwefelsäure, letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt, angewendet, und dabei das günstigste Resultat erhalten. Die Schwefelcyanwasserstoffsäure hatte dann ein spec. Gewicht von 1,0082.

Die Menge der erwähnten Nebenproducte war Ursache, daß man durch Sättigung der Säure mit Kali nur etwa halb so viel Salz erhielt, als zu ihrer Darstellung nöthig war.

Vogel giebt an ¹⁾, daß sich nur dann Schwefelwasserstoff bei der Destillation der Schwefelcyanwasserstoffsäure entwickle, wenn bei der Bereitung des dazu verwendeten Schwefelcyankaliums das Gemenge von Blut-

1) Schweigg. Journ. XXIII. S. 15.

laugensalz und Schwefel bei zu hoher Temperatur zusammengeschmolzen sey, was zur Bildung von Schwefelkalium Veranlassung gebe, und dafs mithin kein Schwefelwasserstoff frei würde, wenn das zur Destillation angewendete Schwefelcyankalium frei von Schwefelkalium sey.

Bei den vielfach angestellten Destillationen, wozu ein Schwefelcyankalium genommen wurde, welches ganz rein war, hat sich aber stets Schwefelwasserstoff entwickelt, ein Beweis, dafs schon allein die Einwirkung der angewandten Säure bei erhöhter Temperatur hinreicht, um das Schwefelcyankalium auf diese Weise zu zersetzen.

Man hat angegeben, dafs bei Anwendung von Schwefelsäure diese mit schwefliger Säure verunreinigt würde; dieses findet aber nicht statt, da bei der Destillation sich immer ein Ueberschufs von Schwefelwasserstoff entwickelt. Man erhält dann freilich eine Säure, welche von niedergefallenem Schwefel getrübt ist, die aber nach kurzer Zeit vollständig klar wird und keine schweflige Säure enthält. Wenn man die erhaltene Schwefelcyanwasserstoffsäure, die mit Schwefelwasserstoff und Cyanwasserstoff verunreinigt ist, in flachen Schaalen, die mit Papier bedeckt sind, einige Tage dem Zutritt der Luft aussetzt, so verdunsten diese Beimengungen vollständig.

Andere Bereitungsmethoden der Säure wurden zwar auch versucht, erwiesen sich jedoch nicht vortheilhafter. So z. B. die Zersetzung der basischen Bleiverbindung durch Schwefelwasserstoffgas, welche wegen der Unlöslichkeit und Schwere jenes Körpers nur sehr langsam und unvollständig erfolgt.

Schwefelcyannatrium.

Es wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Natron dargestellt. Durch Abdampfen im Wasserbade wurde die Lösung concentrirt, und da die Krystallisation, wegen der grossen Zerfließlichkeit des Schwefelcyannatriums, in der freien Luft

nicht stattfinden konnte, so wurde die concentrirte Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure gestellt.

Das Schwefelcyannatrium krystallisirte langsam in rhombischen Tafeln. Aus einer weingeistigen Auflösung schiefst es besser an, als aus einer wässrigen. Das Salz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und eben so zerfließlich.

Wegen dieser großen Neigung, zu zerfließen, ist es sehr schwierig, das Salz zu einer Analyse geeignet zu erhalten, da es schon während des Trocknens der Krystalle zwischen Löschpapier Feuchtigkeit anzieht, und, setzt man dies fort, selbst zerfließt.

Aus diesem Verhalten ist auch der Verlust bei den angestellten Analysen abzuleiten.

Das so viel als möglich getrocknete Salz, welches einmal aus einer wässrigen, das andere Mal aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt war, wurde in einem Platintiegel mit mäsig verdünnter Schwefelsäure übergossen. Unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Schwefelcyanwasserstoff zersetzte sich das Salz, wobei sich ein gelber flockiger Körper abschied. Beim Abdampfen der Masse entwickelte sich schweflige Säure und später Schwefelkohlenstoff, so wie Cyangas, wobei ein Theil vom Schwefel aus dem Tiegel herausbrannte. Zuletzt blieb schwefelsaures Natron zurück, welches beim Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak von seiner überschüssigen Schwefelsäure befreit wurde.

Bei einer von den angestellten Analysen zeigte sich bei angewendeter Glühbitze eine sehr schöne Lichterscheinung, die sehr lebhaft war und längere Zeit dauerte. Die ganze Masse im Tiegel erglühete nämlich mit rosenrother Farbe. Diese Lichterscheinung wurde bei wiederholten Zersetzungen nicht wieder beobachtet.

Die Resultate von vier Analysen waren folgende:

I. 1,185 Grm., welche aus einer wässrigen Auflösung krystallisirt waren, gaben 1,011 schwefelsaures Natron, in welchen 0,329 Natrium enthalten sind.

II. 0,806 Grm. eines unkrystallisirten Salzes gaben: 0,6703 schwefelsaures Natron, in welchem 0,2186 Natrium enthalten sind.

III. 0,564 Grm. aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt, gaben: 0,471 schwefelsaures Natron, in welchen 0,153 Natrium enthalten sind.

IV. 1,620 Grm. eines unkrystallisirten Salzes gaben: 1,382 schwefelsaures Natron, in welchen 0,450 Natrium enthalten sind.

Folglich enthalten 100 Theile des Salzes, wenn man aus den Natriumgehalt das Schwefelcyan berechnet:

	I.	II.	III.	IV.
Natrium	27,84	27,121	27,12	27,77
Schwefelcyan	69,95	68,262	68,27	69,87
Verlust (Wasser)	2,21	4,617	4,61	2,36
	<u>100,00.</u>	<u>100,000.</u>	<u>100,00.</u>	<u>100,00.</u>

Da die Quantität Wasser, worin der Verlust bei dieser Analyse besteht, viel weniger als 1 Atom ausmacht ($\approx 9,91$ Proc.), so ist das Salz, gleich dem Kaliumsalze, wasserfrei.

Die berechnete Zusammensetzung ist:

Natrium	28,43
Schwefelcyan	71,57
	<u>100,00.</u>

Schwefelcyanammonium.

Das Schwefelcyanammonium wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Ammoniak dargestellt.

Nach dem Concentriren im Wasserbade krystallisirte das Salz über Schwefelsäure in glänzenden Tafeln. Es ist weniger leicht zerfließlich als das Natriumsalz, leicht auflöslich in Wasser und Alkohol, und efflorescirt gern.

Um einen etwaigen Wassergehalt zu bestimmen, wur-

den 1,201 Grm. des Salzes zwischen Löschpapier gut getrocknet, in Wasser gelöst und in einem Kolben mit einem Ueberschuß von kaustischem Kali versetzt und gekocht.

Um sicher alles Ammoniak überzutreiben, wurde ein großer Theil der Flüssigkeit in die verdünnte Chlorwasserstoffsäure der Vorlage überdestillirt. Die erhaltene Auflösung von Chlorwasserstoff-Ammoniak wurde dann in einer Platinschale bis zur Trockniss abgedampft, der Rest vorsichtig und scharf getrocknet, und, um einen Gehalt an Chlorkalium in Abrechnung bringen zu können, verflüchtigt.

1,201 Grm. des Salzes gaben so 0,808 Chlorwasserstoff-Ammoniak = 0,279 Ammonium.

Mithin in 100 Theilen:

		Berechnet.
Ammonium	23,23	23,66
Schwefelcyan		76,34
		<hr/> 100,00.

Es wäre danach auch das Schwefelcyanammonium ein wasserfreies Salz.

Die merkwürdigen Zersetzungsproducte dieses Salzes bei erhöhter Temperatur sind von Liebig untersucht worden.

Schwefelcyanbaryum.

Dieses Salz wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Baryterde dargestellt. Die concentrirte Lösung schießt, über Schwefelsäure gestellt, in langen Nadeln an, die zerfließlich sind, bei fortgesetztem Stehen über Schwefelsäure aber verwittern. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Zur Bestimmung des Wassergehalts wurden 2,164 Grm. des Salzes, sorgfältig getrocknet, in Wasser gelöst, die Auflösung sauer gemacht und mit Schwefelsäure die Baryterde gefällt.

Nach dem Trocknen und Glühen wog dieselbe 1,738, in welchen 1,0215 Baryum enthalten sind.

Danach in 100 Theilen:

		Berechnet.
Baryum	47,25	47,23
Schwefelcyan		40,36
Wasser		12,41
		<hr/> 100,00.

Die Formel wäre danach $\text{Ba}''\text{Cy} + 2\text{H}^1$).

Diese 12 Proc. Wasser verliert das Salz bei einer Temperatur zwischen 160° und 170° . Wird das Salz beim Zutritt der Luft erhitzt, so bräunt es sich, schmilzt, entwickelt schweflige Säure, Cyangas, Schwefelkohlenstoff, Stickgas und ein Theil vom Schwefel brennt fort. In der Glühhitze zeigt es eine ähnliche Lichterscheinung, wie die war, welche bei der Zersetzung des Natriumsalzes beobachtet wurde. Wasser löst aus dem Rückstande Schwefelbaryum auf, ungelöst bleiben kohlensaure und schwefelsaure Baryterde.

Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschluss der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich und schmolz zusammen.

Der Rückstand erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch, und enthielt das unzersetzte Salz.

Etwas sublimirter Schwefel, eine Spur von Schwefelwasserstoff, in der mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen, sehr wenig Stickgas und im Rückstande etwas Kohle waren Nebenproducte, die wohl nur dadurch entstanden waren, daß das Salz eine Spur von Feuchtigkeit enthalten hatte.

1) Porret erhielt aus 10 Gran des Salzes 10,5 schwefelsauren Baryt, d. h. 61,7 Proc. Baryum. Aber selbst das wasserfreie Salz enthält nur 53,9 Proc. von letzterem.

Schwefelcyanstrontium.

Es wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Strontianerde dargestellt.

Durch Abdampfen im Wasserbade concentrirt, krystallisirte das Salz über Schwefelsäure in warzenförmigen Massen. Auch aus einer alkoholischen Auflösung wurden keine guten Krystalle erhalten. Das Salz zerfließt leicht, und verwittert, wenn man es länger über Schwefelsäure stehen läßt.

Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

2,3715 Grm., welche aus einer weingeistigen Auflösung krystallisirt waren, wurden zwischen Löschpapier getrocknet, in Alkohol gelöst und die Strontianerde mit Schwefelsäure gefällt. Nach dem Glühen wurden 1,711 schwefelsaure Strontianerde erhalten, welche 0,815 Strontium entsprechen.

In 100 Theilen also:

		Berechnet.
Strontium	34,36	33,84
Schwefelcyan		45,28
Wasser		20,88
		<hr/> 100,00.

Diefs würde die Formel $\text{SrCy} + 3\text{H}$ geben.

Das Salz giebt sein Wasser bei erhöhter Temperatur nur schwierig ab, und fängt zwischen 160° und 170° an sich zu zersetzen.

Die Zersetzungsproducte sind denen des Baryumsalzes analog.

Schwefelcyancalcium.

Das Salz wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Kalkerde dargestellt.

Nachdem die Auflösung im Wasserbade abgedampft war, krystallisirte das Salz erst nach langer Zeit über

Schwefelsäure. Die Krystallform konnte nicht bestimmt werden.

Es ist ein sehr leicht zerfließliches Salz, welches nach längerem Stehen über Schwefelsäure verwittert. Auch in Alkohol ist es leicht löslich.

I. 2,35 Grm., die aus einer alkoholischen Auflösung krystallisirt waren, wurden getrocknet und mit Schwefelsäure zersetzt. Nach dem Abdampfen der Masse und Verjagen der überschüssigen Schwefelsäure wurden 1,444 schwefelsaure Kalkerde erhalten = 0,431 Calcium.

II. Eine andere Analyse von einem umkrystallisirten Salze gab von 1,765 Grm. 1,088 schwefelsaure Kalkerde = 0,322 Calcium.

Mithin in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet.
Calcium	18,34	18,24	19,31
Schwefelcyan			55,23
Wasser			25,46
			<hr/> 100,00.

Es wären diese Resultate folglich annähernd der Formel $\text{Ca}''\text{Cy} + 3\text{H}$ gemäß.

Dieses Wasser verliert auch das Calciumsalz noch nicht vollständig bei einer Temperatur zwischen 160° und 170° , wobei es sich zu zersetzen anfängt.

In höheren Temperaturen verhält es sich dem Baryumsalze analog.

Schwefelcyanmagnesium.

Das Salz wurde ebenfalls durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurer Talkerde dargestellt.

Es krystallisirt nach dem Abdampfen über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

1,021 Grm. wurden zwischen Löschpapier getrocknet,

mit Schwefelsäure zersetzt und die überschüssige Schwefelsäure durch Abdampfen verflüchtigt. Es wurden so 0,582 schwefelsaure Talkerde erhalten, welche 0,121 Magnesium entsprechen. Danach wären in 100 Theilen:

		Berechnet.
Magnesium	11,85	11,81
Schwefelcyan		54,62
Wasser		33,57
		<hr/> 100,00.

Daraus würde sich die Formel $\text{MgCy} + 4\text{H}$ ergeben.

Das Salz konnte ohne bedeutende Zersetzung nicht von seinem Wasser vollständig befreit werden.

Wird es, so viel als möglich davon befreit, einer erhöhten Temperatur beim Ausschluss der Luft ausgesetzt, so schmilzt es unter Aufblähen und bräunt sich. Unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Stickgas wird es endlich fest und pulvrig. Dieser Rückstand wird von Wasser nicht vollständig gelöst, das Ungelöste besteht aus kohlensaurer Talkerde, der aufgelöste Theil hingegen entwickelt mit Säuren Schwefelwasserstoff und fällt Bleioxydauflösungen mit brauner Farbe. Er enthält also Schwefelmagnesium, welches sich hier in Entstehungsmomente in fester Form hat bilden können.

Schwefelcyanaluminium.

Das zur Darstellung dieses Salzes nöthige Thonerdehydrat wurde aus einer Auflösung von Alaun mittelst kohlensauren Kalis gefällt. Dieses von Schwefelsäure freie Thonerdehydrat wurde, nach nochmaliger Fällung durch Ammoniak, mit Schwefelcyanwasserstoffsäure zusammengebracht und die Auflösung durch Erwärmen unterstützt. Sie ging nur sehr langsam von statten. Die etwas trübe Flüssigkeit wurde filtrirt und im Wasserbade abgedampft. Sie trübte sich dabei sehr bald wieder, und setzte beim fortgesetzten Abdampfen immer

mehr von einer gelben Substanz an die Wände der Abdampfschale ab. Unter Entweichen von Schwefelcyanwasserstoffsäure wurde endlich die Masse trocken. Wasser löste von dem trocknen Rückstande einen Theil auf, der andere blieb als gelbe Flocken ungelöst.

Der aufgelöste Theil wurde über Schwefelsäure gestellt, über welcher er nach längerer Zeit gummiartig eintrocknete. Der ungelöste Theil hingegen sah gelb aus, wurde durch Trocknen über Schwefelsäure hart, und Säuren griffen ihn dann wenig an. Kali hingegen löste ihn beim Kochen auf. Der aufgelöste Theil ist wohl das neutrale Salz, der ungelöste hingegen ein basisches, welches sich durch Verlust an Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildet hat.

Porret will das Schwefelcyanaluminium in Octaëdern krystallisirt erhalten haben. Vielleicht waren diese Krystalle nichts weiter als Alaun.

Schwefelcyanmangan.

Das Schwefelcyanmangan wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Manganoxydul dargestellt. Es krystallisirt über Schwefelsäure in nicht zu bestimmender Form, und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

1,8875 Grm. des Salzes wurden zwischen Löschpapier getrocknet, in Wasser aufgelöst und das Manganoxydul mit kohlensaurem Natron gefällt. Nach dem Glühen gab dasselbe 0,63 Grm. Manganoxyd-Oxydul, in welchen 0,454 Mangan enthalten sind.

Danach in 100 Theilen:

		Berechnet.
Mangan	24,05	24,43
Schwefelcyan		51,73
Wasser		23,84
		<hr/> 100,00.

Diese Zusammensetzung würde der Formel $Mn\overset{''}{Cy}+3H$ entsprechen.

Bei einer Temperatur zwischen 160° und 170° verliert das Salz dieses Wasser.

Das von seinem Wassergehalte befreite Salz wurde beim Ausschluss der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt. Es bräunte sich dabei, schmolz zusammen und verwandelte sich bei Glühhitze endlich in ein trocknes, schwärzliches Pulver. Es entband sich dabei Stickgas, Cyangas und viel Schwefelkohlenstoff. Aus dem Rückstande entwickelte Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff, mit Hinterlassung eines schwarzen Pulvers, welches, im Platinlöffel erhitzt, verglimmte und vorzugsweise Kohle war.

Das wesentliche Product der Zersetzung war also Schwefelmangan.

Schwefelcyanzink.

Das Schwefelcyanzink mußte durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit frisch gefülltem kohlen-saurem Zinkoxyd dargestellt werden, da die Säure, wohl wegen ihrer Verdünnung, sehr wenig auf das geglühte Zinkoxyd einwirkt.

Es ist in Wasser und Alkohol löslich, obgleich nicht so leicht, als die vorhergehenden Salze. Seine Auflösung efflorescirt gern.

1,2505 Grm., welche aus einer weingeistigen Auflösung krystallisirt waren, wurden nach dem Trocken zwischen Papier in Wasser gelöst und mit kohlen-saurem Natron kochend gefällt. Nach dem Glühen wurden 0,555 Zinkoxyd erhalten = 0,4447 Zink. Danach wäre in 100 Theilen:

		Berechnet.
Zink	36,56	35,51
Schwefelcyan		64,49
		<hr/> 100,00.

Es wäre demnach ein wasserfreies Salz.

Als das Salz beim Ausschluss der Luft und gut getrocknet erhitzt wurde, so bräunte es sich, schmolz unter heftigem Aufbrausen zusammen, und hinterließ zuletzt einen schmutzig weissen und porösen Rückstand. Es sublimirte Schwefel und entwickelte sich Stickgas, Cyangas und Schwefelkohlenstoff.

Der Rückstand wurde von Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht vollständig gelöst, es blieb ein gelbliches Pulver zurück. Auch Salpetersäure löste, unter Bildung von Schwefelsäure, den Rückstand nicht vollständig. Das gelbe Pulver verglimmte beim Erhitzen im Platinlöffel. In einer Glasröhre beim Zutritt der Luft geglüht, sublimirte ein weisser Körper, der mit Kali übergossen, deutlich Ammoniak entwickelte. Im Rückstande war also, ausser Schwefelzink, noch ein stickstoffhaltiger Körper, der vielleicht Mellon ist, dessen geringe Menge jedoch eine genaue Prüfung verhinderte.

Schwefelcyanzink-Ammoniak.

Schwefelcyanzink löst sich in flüssigem Ammoniak leicht auf. Verdampft man diese Auflösung, indem man von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzufügt, so schiefsen nach dem Erkalten glänzendweisse Krystalle von Schwefelcyanzink-Ammoniak an. Aus der Mutterlauge kann man durch erneuertes Abdampfen und Zusatz von Ammoniak eine neue Quantität derselben erhalten.

Die Krystalle erscheinen als rhombische Prismen von $112^{\circ} 45'$, welche öfters durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten sechseitig werden. In der Endigung bemerkt man eine vierflächige Zuspitzung, einem Rhombenocäeder angehörig, doch mit ungleicher Ausbildung des vorderen und hinteren Paars, was auf ein 2- und 1gliedriges System hindeutet. Die Flächen von jenem neigen sich unter $156^{\circ} 10'$.

Da Schwefelcyanzink-Ammoniak wird vom Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd zersetzt.

Es wurden 1,76 Grm. des Salzes mit Wasser übergossen, und mit einem Ueberschuß von kaustischem Kali in einem Destillationsgefäße so lange gekocht, bis sämtliches Ammoniak in die verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthaltende Vorlage übergetrieben war.

Das in Kali ungelöst gebliebene Zinkoxyd wurde abfiltrirt, und aus der durchgegangenen Flüssigkeit mittelst Schwefelwasserstoff alles aufgelöste Zinkoxyd als Schwefelzink gefällt. Dieses sowohl, als das ungelöste Zinkoxyd auf dem Filtrum, wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit kohlensaurem Natron gefällt.

Die erhaltenen Mengen von kohlensaurem Zinkoxyd gaben nach dem Glühen $0,664 \text{ Zinkoxyd} = 0,552 \text{ Zink}$.

Die Flüssigkeit in der Vorlage, welche das Ammoniak enthielt, wurde in einer Platinschale bis zur Trocknifs abgedampft, der Rückstand getrocknet und durch Verflüchtigen ein Gehalt an Chlorkalium bestimmt.

Es wurden 0,8625 Chlorwasserstoff-Ammoniak erhalten, welche 0,276 Ammoniak entsprechen. Danach wären in 100 Theilen:

		Berechnet.
Zink	30,22	29,87
Schwefelcyan		54,25
Ammoniak	15,68	15,88
		<hr/> 100,00.

Dies entspräche der Formel $\text{Zn}^{\text{Cy}} + \text{NH}^3$.

Schwefelcyan Kobalt.

Es wurde durch Sättigen von Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kobaltoxydul in frisch gefälltem Zustande dargestellt. Dasselbe löste sich mit schöner rother Farbe in der Säure auf. Bei dem Abdampfen im Wasserbade wurde die Auflösung bei einer gewissen

Concentration blau. Es wollte indessen nicht gelingen, Krystalle zu erhalten. Ueber Schwefelsäure gestellt, trocknete die Auflösung zu einer gelblichbraunen krystallinischen Masse ein. Auch aus einer Auflösung in Alkohol wollte das Salz nicht besser krystallisiren.

Die krystallinische Masse ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

0,8807 Grm. gaben 0,4405 Grm. schwefelsaures Kobaltoxydul, in welchen 0,281 Kobalt enthalten sind. Danach in 100 Theilen:

		Berechnet.
Kobalt	31,90	31,87
Schwefelcyan		63,26
Wasser		4,87
		<hr/> 100,00.

Es wäre demnach nach der Formel $2\text{Co}\text{Cy} + \text{H}$ zusammengesetzt. Dieses Wasser verliert das Salz bei 150° .

Das Salz wurde nicht bei höherer Temperatur zersetzt, da es wohl ganz analoge Zersetzungsproducte wie das Nickelsalz geben dürfte.

Schwefelcyankobalt-Ammoniak.

Das Schwefelcyankobalt wird beim gehörigen Zusatz von flüssigem Ammoniak zu einer rothbräunlichen Flüssigkeit aufgelöst. Nach dem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man eine rothbraune Auflösung von Schwefelcyankobalt-Ammoniak, die nicht krystallisirt. Sie trocknet zuletzt über Schwefelsäure zu einem rothbraunen Pulver ein, welches mit blau gefärbten Krystallen gemischt ist. Diese sind in Alkohol löslich, und können dadurch von dem unlöslichen Pulver getrennt werden.

Sie krystallisiren leicht über Schwefelsäure und zerfließen an der Luft. Das braune Pulver ist in Wasser mit schöner rother Farbe löslich.

Das braune Pulver sowohl, als die blauen Krystalle

sind Verbindungen des Schwefelcyankobalts mit Ammoniak, deren Zusammensetzung aber nicht weiter untersucht wurde.

Schwefelcyannickel.

Das Schwefelcyannickel wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit frisch gefälltem kohlen-saurem Nickeloxyd dargestellt. Die Auflösung geschah mit schön grüner Farbe.

Durch Abdampfen wollte es nicht gelingen gute Krystalle zu erhalten; der freiwilligen Verdunstung überlassen, nahm die Auflösung Syrupconsistenz an, ohne zu krystallisiren; über Schwefelsäure trocknete sie zu einem gelblichen krystallinischen Pulver ein. Auch bei Anwendung von Alkohol als Lösungsmittel wurde kein besseres Resultat erhalten.

1,172 Grm. davon wurden in Wasser gelöst und mit einem Ueberschuß von kaustischem Kali erwärmt. Das Nickeloxyd war nach dem Glühen = 0,474, die 0,373 Nickel entsprechen. Danach in 100 Theilen:

		Berechnet.
Nickel	31,82	31,92
Schwefelcyan		63,22
Wasser		4,86
		<hr/> 100,00.

Die Formel wäre also $2\text{Ni}^{\text{Cy}} + \text{H}$.

Dieses Wasser verliert das Salz bei 150° .

Das Salz wurde von seinem Wassergehalte befreit und beim Ausschuß der Luft erhitzt. Es färbte sich bei der ersten Einwirkung der Hitze braun und zersetzte sich dann unter lebhafter Gasentwicklung. Es sublimirte dabei Schwefel, Schwefelkohlenstoff ging in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, und es entwickelte sich Cyangas und Stickgas. Der Rückstand war ein braunes Pulver, welches Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung

von Schwefelwasserstoff nicht vollständig auflöste. Der ungelöste Rückstand sah schwarz aus, verglimmte, in einem Platinlöffel erhitzt, mit Zurücklassung von Nickeloxyd. Es wurde mithin bei der Zersetzung des Schwefelcyannickels Schwefel- und vielleicht Kohlennickel gebildet.

Schwefelcyannickel-Ammoniak.

Das Schwefelcyannickel löst sich vollständig in Ammoniak mit blauer Farbe auf. Nach der Concentration im Wasserbade, unter Zusatz von Ammoniak, erhält man nach dem Erkalten glänzende blaue Krystalle der Ammoniakverbindung.

Die Mutterlauge giebt nach neuem Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, noch mehr derselben.

Sie verwittern langsam an der Luft und werden von Wasser zersetzt, wobei Nickeloxyd sich abscheidet und Ammoniak frei wird.

1,407 Grm. wurden gepulvert und zwischen Löschpapier getrocknet, dann mit Aetzkali auf die beim Zinksalze angegebene Art zerlegt.

Das erhaltene Nickeloxyd war nach dem Glühen = 0,444 Grm., in denen 0,349 Nickel enthalten sind. An Chlorwasserstoff-Ammoniak wurden 1,1905 erhalten, welche 0,382 Ammoniak entsprechen. Danach in 100 Theilen:

		Berechnet.
Nickel	24,80	24,15
Schwefelcyan		47,83
Ammoniak	27,15	28,02
		<hr/> 100,00.

Entsprechend der Formel: $\text{Ni}^{\text{''}}\text{Cy} + 2\text{NH}^3$.

Schwefelcyaneisen.

a) Eisensulfocyanür.

Durch Wechselzersetzung von Schwefelcyanbaryum und schwefelsaurem Eisenoxydul erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche sich beim Abdampfen schnell röthet und in Sulfocyanid übergeht.

b) Eisensulfocyanid.

Frisch gefälltes Eisenoxydhydrat löst sich in der Säure mit intensiv rother Farbe auf. Wenn man aus dieser Flüssigkeit durch Abdampfen in Wasserbade das Salz in fester Form darzustellen sucht, so erleidet es dabei eine partielle Zersetzung. Es ist nämlich nicht mehr vollständig in Wasser löslich; es bleibt ein brauner Rückstand, und die Flüssigkeit besitzt nicht mehr die frühere gesättigte Farbe. Durch mehrfach wiederholtes Abdampfen wird sie zuletzt fast ganz farblos.

Jener Rückstand, den man zunächst für ein basisches Salz halten sollte, scheint reines Eisenoxydhydrat zu seyn. Denn kocht man ihn mit Kali, neutralisirt die Flüssigkeit mit einer Säure und fügt dann ein Eisenoxysalz hinzu, so entsteht keine Röthung.

Die fast entfärbte Flüssigkeit enthält eine nicht unbeachtliche Quantität Eisen, merkwürdigerweise jedoch als Eisensulfocyanür; denn Ammoniak schlägt daraus grünes Eisenoxydulhydrat nieder, welches sich an der Luft oxydirt. Außerdem zeigt sie einen Gehalt an Schwefelsäure, der sich in der ursprünglichen Auflösung des Sulfocyanids nicht entdecken liefs.

Auch schon durch blofses Kochen einer verdünnten Auflösung von Sulfocyanid erfolgt diese Zersetzung, welche sich durch Verminderung der Farbe und Bildung von Schwefelsäure zu erkennen giebt. Alkalien fällen dann Eisenoxydoxydul mit fast schwarzer Farbe.

Vermischt man die Auflösung vom Sulfocyanid mit

Al-

Alkohol und kocht, so bildet sich unter vollständiger Entfärbung ein brauner Niederschlag, während gleichzeitig der Geruch der Blausäure hervortritt. Beim Uebersättigen mit einer Säure bleibt Berlinerblau zurück.

Die Zersetzung des Sulfocyanids vom Eisen beim Erhitzen mit Wasser scheint ganz analog derjenigen zu seyn, welche das Sulfocyanid des Kupfers vom Wasser schon in der Kälte erfährt, und welche wir weiter unten ausführlicher beschreiben werden. Es bilden sich Sulfocyanür, Schwefelsäure und wahrscheinlich auch Cyanwasserstoffsäure, deren geringe Menge während des Abdampfens indessen nicht gut durch den Geruch wahrzunehmen ist.

Wird die abgedampfte Masse in einem Destillationsgefäße erhitzt, so entwickeln sich Cyan, Stickgas und Schwefelkohlenstoff, während ein schwarzes pulvriges, Kohlenstoff enthaltendes Schwefeleisen hinterbleibt.

Schwefelcyanokadmium.

Das Salz wurde durch Sättigen der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kadmiumoxyd dargestellt.

Beim Abdampfen im Wasserbade fiel schon bei nicht sehr vorgeschrittener Concentration schwerlösliches Schwefelcyanokadmium krystallinisch nieder.

Die Krystalle waren farblos, glänzend, die Form bei ihrer Kleinheit nicht zu bestimmen.

1,081 Grm. des Salzes wurden längere Zeit über Schwefelsäure getrocknet, dann in Wasser aufgelöst und mit kohlensaurem Natron das Kadmiumoxyd unter Erwärmen gefällt. Aus der abfiltrirten Flüssigkeit fällte Schwefelwasserstoffgas noch etwas Schwefelkadmium, welches in Chlorwasserstoffsäure gelöst und dann mit kohlensaurem Natron gefällt wurde. Beide Mengen von kohlensaurem Cadmiumoxyd gaben nach dem Glühen 0,602

Grm. Kadmiumoxyd, in denen 0,526 Kadmium enthalten sind. Danach also in 100 Theilen:

		Berechnet.
Kadmium	48,66	48,75
Schwefelcyan		51,25
		<hr/> 100,00.

Es ist mithin, gleich der Zinkverbindung, ein wasserfreies Salz.

Schwefelcyankadmium-Ammoniak.

Das Schwefelcyankadmium löst sich in Ammoniak vollständig auf. Die Auflösung läßt, ist sie concentrirt genug, glänzend weiße Krystalle von Schwefelcyankadmium-Ammoniak fallen. Aus der Mutterlauge kann man durch erneutes Abdampfen, unter Zusatz von Ammoniak, eine neue Menge dieser Verbindung erhalten. Sie wird, ganz wie die früheren Verbindungen dieser Art, von Wasser unter Abscheidung von Kadmiumoxyd zersetzt.

1,2335 Grm., welche über Schwefelsäure lange aufbewahrt worden, wurden mit Wasser übergossen, und sodann, wie früher, mit Kalilauge der Destillation unterworfen.

Das gefällte Kadmiumoxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit Schwefelwasserstoffgas gefällt.

Das Schwefelkadmium wurde auf ein gewogenes Filtrum gebracht, und so lange getrocknet, bis es nichts mehr am Gewicht verlor. Es war = 0,675 Grm., in denen 0,523 Kadmium enthalten sind.

Außerdem wurden 0,480 Grm. Chlorwasserstoff-Ammoniak erhalten, die = 0,154 Ammoniak sind.

In 100 Theilen also:

		Berechnet.
Kadmium	42,39	42,40
Schwefelcyan		44,55
Ammoniak	12,48	13,05
		<hr/> 100,00.

Der Formel $\text{CdCy} + \text{NH}^3$ entsprechend.

Schwefelcyanwismuth.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde ein kohlensaures Wismuthoxyd dargestellt, welches in frisch gefälltem Zustande mit der Säure zusammengebracht wurde.

Es fiel ein gelbes Pulver nieder, während sich die Flüssigkeit dabei dunkler gelb färbte. Jenes zersetzte sich beim Auswaschen mit Wasser, und es blieb ein weißes kohlensäurehaltiges Wismuthoxyd zurück, während das Waschwasser Schwefelcyanwasserstoffsäure enthielt. Das gelbe Pulver brauste mit Säure stark auf, ein Beweis, daß es noch kohlensaures Wismuthoxyd enthielt.

Deswegen wurde das Schwefelcyanwismuth aus einem Wismuthoxydhydrat, welches durch Ammoniak aus einer salpetersauren Auflösung gefällt war, und Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt.

Es zeigten sich hierbei ganz ähnliche Erscheinungen. Es fiel sogleich ein gelbes Pulver, welches ein basisches Salz ist, und die orangerothc Auflösung euthielt das neutrale Salz.

Wird diese Auflösung im Wasserbade concentrirt, so fällt das Schwefelcyanwismuth als ein dunkel orangerothes Pulver nieder.

0,540 Grm. dieses letzteren wurden im Wasserbade getrocknet und mit Salpetersäure übergossen, worin sie sich beim Erwärmen vollständig auflösten.

Die Auflösung war klar und farblos, ein kleiner Theil von Schwefel, der sich ausgeschieden hatte und

In 100 Theilen sind also enthalten :

		Berechnet.
Schwefelcyanwismuth	27,96	27,95
Wismuthoxyd	68,49	68,16
Wasser	3,55	3,89
	<hr/> 100,00.	<hr/> 100,00.

Es wäre also nach der Formel $\text{Bi}\overset{''}{\text{Cy}} + 4\text{Bi} + 2\text{H}$ zusammengesetzt.

Beide Salze, das neutrale und das basische, werden im frisch gefällten Zustande durch Wasser so zersetzt, daß reines Wismuthoxyd nach anhaltendem Kochen unter Erneuerung des Wassers zurückbleibt. Einmal getrocknet geht diese Zersetzung nur schwierig von Statten, und es gelingt nicht, die Verbindung von aller Schwefelcyanwasserstoffsäure zu befreien.

In einer unten verschlossenen Glasröhre erhitzt, zersetzt sich das neutrale Salz und es bleibt Schwefelwismuth zurück, das basische reducirt sich dabei theilweise zu metallischem Wismuth.

In einer offenen Glasröhre erhitzt, hinterlassen beide Salze einen Rückstand von Wismuthoxyd.

Schwefelcyan kupfer.

a) Kupfersulfocyanür.

Man kann das Kupfersulfocyanür entweder durch Reduciren einer Kupfervitriolauflösung mittelst Eisenvitriol und einer Auflösung von Schwefelcyankalium darstellen, oder auch durch bloßes Zusammenbringen von einer verdünnten Kupferoxydauflösung mit einer ebenfalls verdünnten Auflösung von Schwefelcyankalium. Ebenso wohl kann man es aus kohlensaurem Kupferoxyd oder Kupferoxydhydrat und Schwefelcyanwasserstoffsäure darstellen, wenn nur Wasser genug vorhanden ist, worüber beim Kupfersulfocyanid mehr gesagt werden soll.

Das Kupfersulfocyanür fällt bei allen diesen Dar-

stellungsarten als ein weißes körniges Pulver, welches unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren ist, nieder.

Nach der erst erwähnten Darstellungsweise erhält man es am farblosesten, die andern geben ein mehr oder weniger gelblich gefärbtes Präparat.

I. 1,236 Grm., welche bei 115° getrocknet waren, wurden mit rauchender Salpetersäure zersetzt, und durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure vollständig aufgelöst. Es wurde nach dem Verdünnen mit Wasser die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, und 2,326 schwefelsaure Baryterde $= 0,321$ Schwefel erhalten, die 0,584 Schwefelcyan entsprechen.

Die von der schwefelsauren Baryterde abfiltrirte Flüssigkeit, wurde nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Barytsalzes mit kaustischem Kali in der Hitze gefällt. Sie gab 0,793 Kupferoxyd, in welchen 0,633 Kupfer enthalten sind.

II. 0,7217 Grm., die über Schwefelsäure und im Wasserbade getrocknet waren, gaben, eben so behandelt, 0,450 Kupferoxyd $= 0,359$ Kupfer und 1,363 schwefelsaure Baryterde, die 0,188 Schwefel enthalten, welche 0,342 Schwefelcyan entsprechen.

	I.	II.	Berechnet.
Kupfer	51,21	49,78	51,94
Schwefelcyan	47,25	47,40	48,06
	<hr/> 98,46	<hr/> 97,18	<hr/> 100,00.

Es ist das Kupfersulfocyanür wohl als ein wasserfreies Salz zu betrachten, was aber mit großer Hartnäckigkeit Feuchtigkeit zurückhält ¹⁾).

Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit, unter Bildung von Schwefelsäure zersetzt. Ist die Säure sehr concentrirt, wird sie z. B. rauchend angewandt, so färbt

1) Bemerkenswerth ist es, daß Porret über 6 Proc., v. Grotthufs über 12 Proc. Wasser in dem Salze gefunden haben wollen.

sich das Salz erst vorübergehend schwarz, ehe es sich vollständig zersetzt.

Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein; erwärmt löst es sich auf, und wenn die Säure nicht im Ueberschuß vorhanden ist, so scheidet sich Kupferchlorür aus.

Schwefelsäure zersetzt das Salz beim Erwärmen, es bildet sich schwefelsaures Kupferoxyd, unter Entwicklung von schwelliger Säure. Bei Anwendung von sehr wenig und concentrirter Säure scheidet sich ein schwarzer Körper aus, der mit Chlorwasserstoffsäure etwas Schwefelwasserstoff entwickelt, und, zum Theil wenigstens, Schwefelkupfer ist.

Es ist in Ammoniak löslich. Wird die farblose Auflösung mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt, so fällt das Salz wiederum nieder.

Kali fällt aus dem Salze gelbes Kupferoxydulhydrat.

Das Kupfersulfocyanür wurde in einem kleinen Destillationsapparate einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, nachdem es zuvor bei 130° getrocknet war.

Es bräunte sich bei der ersten Einwirkung der Wärme, es sublimirte etwas Schwefel unter geringer Gasentwicklung, und bedeutende Mengen von Schwefelkohlenstoff gingen in die mit Wasser gefüllte Vorlage über, wobei die Gasentwicklung lebhafter wurde. Außerdem entwickelte sich Cyangas und Stickgas. Der Rückstand, der schwarz und pulverig war, enthielt nicht unbedeutend kleine glänzende Krystallflittern, deren Form aber selbst unter der Lupe nicht erkannt werden konnte. Chlorwasserstoffsäure löste ihn unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff nicht bedeutend auf, Salpetersäure löste ihn vollständiger auf unter Bildung von Schwefelsäure. Bei der Behandlung mit beiden Säuren blieb ein gelber stickstoff- und kohlenstoffhaltiger Körper zurück, der im Platinlöffel erhitzt nur schwer verglimmte, mit Zurücklassung von Kupferoxyd. Der Rückstand be-

stand also im Wesentlichen aus Schwefelkupfer, wahrscheinlich gemengt mit Mellon.

Kupfersulfocyanür-Ammoniak.

Wird das weiße Kupfersalz mit Ammoniak übergossen und damit digerirt, so erhält man beim Erkalten der Auflösung dünne Krystallblättchen, die in der darüber stehenden Flüssigkeit stahlblau aussehen, herausgenommen aber grau sind.

Wird das Gefäß während des Digerirens verschlossen, so färbt sich die Flüssigkeit weniger blau, und man erhält mehr von den grauen Krystallen.

Sie sind wahrscheinlich eine Verbindung von Kupfersulfocyanür mit Ammoniak.

b) Kupfersulfocyanid.

Man erhält es entweder durch Fällung von sehr concentrirten Auflösungen von Kupferoxydsalzen mit Schwefelcyankalium, oder, wenn man Schwefelcyanwasserstoffsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd sättigt.

Das Kupfersulfocyanid erscheint dann als ein sammet-schwarzes Pulver, doch müssen alle Auflösungen, aus welchen man es darstellen will, sehr concentrirt seyn, sonst erhält man es mehr oder weniger grau, von eingemengtem Kupfersulfocyanür gefärbt, in welches das Sulfocyanid bei Gegenwart von Wasser sehr gern übergeht.

Die Flüssigkeit über dem gefällten Sulfocyanid ist bräunlich gefärbt, von etwas aufgelöstem Salze.

Es wurde bei der Darstellung des Sulfocyanids aus Kupferoxyd und Schwefelcyanwasserstoffsäure immer ein kleiner Ueberschuß an Säure gelassen, um eine Beimengung von Kupferoxyd zu vermeiden.

0,838 Grm. des Kupfersulfocyanids, die über Schwefelsäure und im Wasserbade getrocknet waren, wurden mit rauchender Salpetersäure zersetzt und durch Hinzufügung von Chlorwasserstoffsäure in eine klare grüne

Auflösung verwandelt. Die entstandene Schwefelsäure wurde durch Chlorbaryum gefällt; die erhaltene schwefelsaure Baryterde wog 2,150 Grm., in welchen 0,296 Schwefel enthalten sind, die 0,538 Schwefelcyan entsprechen.

Nachdem die überschüssig zugesetzte Baryterde entfernt war, wurde das Kupferoxyd mit kaustischem Kali im Kochen gefällt. Es war = 0,374 Grm., in denen 0,298 Kupfer enthalten sind. In 100 Theilen also;

		Berechnet.
Kupfer	35,56	35,07
Schwefelcyan	64,21	64,93
	<hr/> 99,77	<hr/> 100,00

Es ist mithin ein wasserfreies Salz.

Das Kupfersulfocyanid löst sich unter Bildung von Schwefelsäure in Salpetersäure auf, wobei es im Anfange, durch den Wassergehalt der Säure, sich weiß färbt und in das Kupfersulfocyanür übergeht.

Chlorwasserstoffsäure wirkt in der Kälte sehr wenig darauf ein, damit erwärmt löst es sich auf, indem es vorher auch erst weiß wird.

Schwefelsäure löst es beim Erwärmen ebenfalls auf, auch hier wird es erst weiß, und ist nur wenig concentrirte Säure angewendet, so scheidet sich, wie beim Kupfersulfocyanür, ein schwarzer Körper ab, der Schwefelkupfer enthält.

Sehr merkwürdig ist die Zersetzung des Kupfersulfocyanids durch Wasser, welche Thatsache neuerlich bereits von Claus untersucht worden ist.

Bringt man nämlich das feuchte oder das getrocknete Kupfersulfocyanid mit einer gehörigen Menge Wassers in Berührung, so verwandelt sich nach und nach die schwarze Farbe des Sulfocyanids in eine weißfe, und dann ist das Sulfocyanid in das Sulfocyanür übergegangen.

Aus diesem Verhalten erklärt sich nun auch zugleich,

dafs man das Sulfocyanür aus einer Auflösung von Kupferoxydsalzen erhalten kann, ohne dafs die Gegenwart eines reducirenden Mittels nöthig ist. Schon die Gegenwart von Wasser bewirkt die Umwandlung in das Sulfocyanür, die je nach der Menge des vorhandenen Wassers mehr oder weniger vollständig und schnell vor sich geht. Sind die Auflösungen schon etwas concentrirter, so bildet sich zuerst das Sulfocyanid, welches allmählig durch alle Farbennüancen von Schwarz und Weiss hindurchgeht, bis endlich das reine Sulfocyanür zurückbleibt. Diese Umwandlung ist mitunter momentan und geschieht dann mit einiger Hefigkeit.

Will man daher ein reines Sulfocyanid haben, so mufs man trocknes oder frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit einer concentrirten Schwefelcyanwasserstoffsäure zusammenbringen. Es fällt dann sammetschwarz und frei von Sulfocyanür.

Man kann das schwarze Pulver, wegen seines leichten Ueberganges in das Sulfocyanür durch Wasser, nicht auswaschen, sondern man kann es nur zwischen Löschpapier auspressen und dann über Schwefelsäure trocknen.

Auch das getrocknete Kupfersulfocyanid geht beim Uebergiefsen mit Wasser nach und nach in das Sulfocyanür über, obgleich nicht so rasch, als im feuchten Zustande. Eine Erwärmung beschleunigt diesen Uebergang. Zuerst wird die Oberfläche des Pulvers bei der Berührung mit Wasser grau, dann immer weifser, bis endlich die ganze Masse in Kupfersulfocyanür übergegangen ist. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grünlich und reagirt sauer.

Es ist nun hier die Frage, was bei dieser merkwürdigen Verwandlung vorgegangen ist?

Claus nimmt an (in seinen Beiträgen zur nähern Kenntniß der Schwefelcyanmetalle, Journ. f. pr. Chem. XV. S. 403.), dafs hier durch das Wasser eine Zersetzung statt gefunden hat, ähnlich den Zersetzungen der Chlo-

ride des Wismuths und Antimons, aber mit dem Unterschiede, daß der Sauerstoff des zersetzten Wassers sich nicht auf einen Theil des Metalles werfe, und so die Entstehung eines basischen Salzes bedinge, sondern daß der Sauerstoff entweder frei werde, oder mit dem Wasser sich zum Wasserstoffsuperoxyde vereinige.

Diese Erklärung scheint nicht genügend zu seyn, da weder das Freiwerden von Sauerstoff nachzuweisen, noch eine Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd wahrscheinlich ist, welches außerdem, seiner leichten Zersetzbarkeit zu Folge, gleich wieder in die Bestandtheile zerfallen würde, aus welchen man es sich zusammengesetzt denken kann.

Es ist richtig, daß sich bei dieser merkwürdigen Zersetzung freie Schwefelcyanwasserstoffsäure bildet, aber es bildet sich daneben auch freie Cyanwasserstoffsäure, die schon durch ihren Geruch wahrgenommen werden kann. Würde sich nur Schwefelcyanwasserstoffsäure gebildet haben, so wäre die Zersetzung ganz analog der, welche das Kupfercyanid durch Wasser erleidet, indem es unter Freiwerden von Cyanwasserstoffsäure zuletzt in Kupfercyanür übergeht ¹⁾.

Bei der Zersetzung des Kupfersulfocyanids hingegen ist der elektronegative Bestandtheil theilweise weiter zerfallen, indem sich neben der Schwefelcyanwasserstoffsäure auch Cyanwasserstoffsäure gebildet hat, außerdem aber zeigen Barytsalze noch die Gegenwart von Schwefelsäure an. Die Bildung beider Körper ist den früheren Untersuchern entgangen. Es ist mithin das Kupfersulfocyanid bei seiner Zersetzung durch Wasser in Kupfersulfocyanür, in Schwefelcyanwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure und Schwefelsäure zerfallen.

Die Untersuchungen, die zur Ermittlung der quantitativen Verhältnisse dieser Zersetzung angestellt wurden,

1) Vgl. Rammelsberg in diesen Ann. Bd. XLII. S. 121.

gaben zwar kein ganz genaues Resultat, doch waren sie hinreichend um eine theoretische Berechnung darauf zu gründen.

12 At. Kupfersulfocyanid bilden nämlich mit 6 At. Wasser 6 At. Kupfersulfocyanür, 5 At. Schwefelcyanwasserstoffsäure, 1 At. Cyanwasserstoffsäure und 2 At. Schwefelsäure, wie folgendes Schema zeigt:

und:

zerfallen in:

Das zur Untersuchung angewendete Kupfersulfocyanid war aus einem Kupferoxydhydrat und einer Schwefelcyanwasserstoffsäure dargestellt, welche keine nachweisbare Spur von Schwefelsäure enthielten.

Das getrocknete Kupfersulfocyanid, einer erhöhten Temperatur beim Ausschluss der Luft ausgesetzt, zersetzt sich leicht. Es sublimirt Schwefel unter lebhafter Entwicklung von Stickgas und Erzeugung von Schwefelkohlenstoff. Das Wasser in der Vorlage roch in den Versuchen nach Cyan.

Der Rückstand, der hauptsächlich aus einem schwarzbraunen Pulver bestand, welches mit krystallinischen Flittern gemengt war, bestand aus Schwefelkupfer und einem stickstoff- und kohlenstoffhaltigem Körper.

Kupfersulfocyanid-Ammoniak.

Man erhält dasselbe, wenn man das Kupfersulfocyanid in Ammoniak auflöst, oder wenn man das Sulfocya-

nür beim Zutritt der Luft mit Ammoniak digerirt. Man setzt während des Abdampfens von Zeit zu Zeit etwas Ammoniak hinzu, so daß die Flüssigkeit immer ammoniakalisch bleibt.

Durch Zusatz von absolutem Alkohol scheiden sich kleine blaue nadelförmige Krystalle aus. Ebenso und noch besser erhält man dieselben, wenn man die concentrirte Lösung über Schwefelsäure verdunsten läßt.

1,96 Grm. derselben wurden mit Kalilauge auf die früher angegebene Art der Destillation unterworfen. Der erhaltene Salmiak wog $0,98 = 0,313$ Ammoniak, das Kupferoxyd $= 0,75 = 0,598$ Kupfer. In 100 Theilen also:

		Berechnet.
Kupfer	30,54	29,48
Schwefelcyan		54,54
Ammoniak	16,01	15,98
		<hr/> 100,00

Diefs würde der Formel $\text{CuCy} + \text{NH}_3$ entsprechen.

In wenig Wasser löst sich die Verbindung mit blauer Farbe auf; durch einen größeren Zusatz trübt sie sich, und beim Erhitzen schlägt sich viel eines grünlockigen Körpers nieder, während Ammoniak frei wird, und das Filtrat nur eine geringe Menge Kupfer enthält. Jener Niederschlag ist ein basisches Salz, denn er wird durch Kochen nicht geschwärzt, wie reines Kupferoxyd, und giebt nach dem Auswaschen, in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, mit Eisensalzen die Reaktion der Schwefelcyanmetalle.

Wird das Kupfersulfocyanid-Ammoniak beim Ausschluss der Luft einer erhöhten Temperatur ausgesetzt, so zersetzt es sich sehr leicht, wie man diels schon aus seiner Zusammensetzung vermuthen kann.

Eine sehr mäfsige Wärme war hinreichend um das Salz zu schmelzen, was unter starkem Aufblähen und lebhafter Gasentwicklung geschah.

Es sublimirte Schwefelcyanammonium, welches sich krystallinisch an die kalten Wände der Vorlage absetzte. Dann folgte Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Stickgas. Das Wasser der Vorlage enthielt außer Cyangas noch Schwefelwasserstoff und Ammoniak.

Im Rückstande war Schwefelkupfer und derselbe stickstoff- und kohlenstoffhaltige Körper, dessen schon bei der Zersetzung des Schwefelcyan Kupfers erwähnt wurde.

Nachschrift.

Nach Liebig geben alle Sulfocyanüre der schweren Metalle bei der trocknen Destillation ein Gemenge von Schwefelmellon und Mellon (Geigers Pharmacie, Bd. I. S. 646, wo in Folge eines Druckfehlers Melain steht). Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche schienen auch in der That diese Angabe zu bestätigen, nur war die Quantität der Substanz immer viel zu gering, um die Gegenwart des Mellons mit Sicherheit zu erkennen. Ich versuchte deshalb eine größere Menge von Schwefelcyanblei zur Zersetzung anzuwenden.

11,53 Grm. dieses Salzes, welches durch Fällung concentrirter Auflösungen von Schwefelcyankalium und essigsaurem Bleioxyd bereitet war, hinterließen beim Erhitzen in einer Retorte, wobei sehr bald Schwärzung und Gasentwicklung, so wie reichliche Bildung von Schwefelkohlenstoff eintrat, 10,162 = 88,13 p.C. eines schwarzen Rückstandes. Diese Quantität beweist schon, daß er nicht allein Schwefelblei seyn konnte, weil 100 Schwefelcyanblei = 73,79 Schwefelblei sind. Durch eine besondere Analyse dieses Rückstandes fand sich die Menge des Schwefels und Bleis in dem richtigen Verhältnisse, allein die fehlenden 14 p.C. waren jedenfalls nicht reines Mellon, sondern ein Gemenge desselben mit Kohle. Schmilzt man den Destillationsrückstand mit Kalihydrat, so erhält

man eine reichliche Ammoniakentwicklung, wie dieß vom Mellon bekannt ist.

Rammelsberg.

VI. *Ueber die in Wasser schwerlöslichen und unauflöslichen Modificationen des schwefelsauren Kali-Chromoxyd; von C. Hertwig.*

Setzt man zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Auflösung der grünen Modification des schwefelsauren Kali-Chromoxyd concentrirte Schwefelsäure, und erwärmt sie hierauf im Sandbade so lange, als Wasser verdampft, so steigt allmählig die Temperatur. Bei ungefähr 200° C. entwickeln sich Schwefelsäuredämpfe, und der größte Theil des dunkelgrünen schwefelsauren Kali-Chromoxyd verwandelt sich in eine, weder in Wasser, noch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure auflösliche Verbindung, welche getrocknet als ein hellgrünes Pulver erscheint. Sie ist das wasserfreie Doppelsalz.

Nachdem ich dieselbe von der Schwefelsäure und dem unverändert gebliebenen Theil des Doppelsalzes durch Auswaschen mit Wasser befreit hatte, kochte ich sie eine halbe Stunde lang mit Wasser, ohne daß sich etwas aufgelöst hatte. Das Doppelsalz, in dieser unlöslichen Modification, kann also nicht wieder in die auflösliche zurückgeführt werden. Durch Ammoniak wird sie nicht zersetzt. Durch eine Kaliauflösung wird die Zersetzung vollständig bewirkt, wenn man diese Modification längere Zeit damit kocht. Dabei scheidet sich ein dunkelgrünes Chromoxyd aus, welches sich in Säure schwer auflöst; erst nach langem Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verbindet es sich mit dieser.

1,17 Gr. des bei 100° C. getrockneten grünen Pul-