VII.

Ueber Cyan-Verbindungen;

von

F. WÖHLER.

(Aus den Abb. d. K. Akad. d. Wiss. zu Stockholm, 1824. H. II. p. 271.)

I. Verhalten des Cyans zu Ammoniak.

Wenn man Cyangas in liquides Ammoniak leitet, so entsteht 1) blaufaures Ammoniak, 2) sehr viel der dunkelbraunen kohlenartigen Materie; die sich so oft bei Zersetzungen von Cyan-Verbindungen erzeugt, und noch wenig untersucht ist, 3) oxalsaures Ammoniak, 4) eine eigenthümliche krySTALLisirte Materie, die aber kein cyanfaures Ammoniak zu seyn scheint. — Die braune kohlenartige Materie setzt sich theils von selbst ab, theils durch Erhitzen und Abdampfen der Flüssigkeit. Die Oxalsäure trennt man durch Kalkwasser, behandelt den Niederschlag mit kohlensaurem Kali, zersetzt das oxalsaure Kali durch Bleizucker, und das oxalsaure Blei durch Schwefelwasserstoffgas, wodurch man eine saure Flüssigkeit erhält, die beim Verdampfen krySTALLisirte Oxalsäure hinterläßt. Bei Absorption des Cyans von andern Alkalien bildet sich diese Säure nicht. Die eigenthümliche krySTALLisirte Materie erhält man endlich durch Verdampfen der Flüssigkeit, woraus die Oxalsäure gefällt ist. Sie ist aber dann sehr unrein. Rein erhält man sie, wenn cyanfaures Blei durch kauftisches Ammoniak, oder

cyanfaures Silber durch Salmiak zerfetzt wird. Sie kryftallifirt in weißen durchfichtigen, ftrahligen Kryftallen, ift leicht in Waſſer und Alkohol auflöslich. Ihre Auflöſung ift neutral, und wird weder durch Silber-, Blei-, noch ſonſt eine Salz-Auflöſung gefällt. Mit kauſtiſchem Kali entwickelt ſie kein Ammoniak, und in Schwefelſäure und Salzfäure löſt ſie ſich ganz ruhig auf. Sie ſcheint Kryſtallwaſſer zu halten, indem ſie beim Erhitzen ſchmilzt und dadurch, wenigſtens theilweiſe, unter Entwicklung von viel Ammoniak zerſetzt wird. Sie geſteht dann wieder, und entwickelt dann eine Menge des der Eſſigſäure ſo ähnlich riechenden, ſauer reagirenden Dampfes, der ſich immer bei Zerſetzung eines cyanfauren Salzes durch eine Säure neben der Kohlenſäure entbindet. Es ſublimirt ſich dabei in ziemlicher Menge eine pulverige, weiſſe, in Waſſer unauflösliche Subſtanz, welche dieſelbe zu ſeyn ſcheint, die ich ſchon einmal bei einer andern Gelegenheit in ſehr geringer Menge erhielt *). Glüht man die kryſtallifirte Subſtanz mit Kalium, ſo erhält man viel Cyankalium.

2. Verhalten des Cyans zu Schwefelwaſſerſtoffgas.

Wird Alkohol mit Cyangas geſättigt, und hierauf mit Schwefelwaſſerſtoffgas, ſo nimmt er eine dunkelgelbe Farbe an, und ſetzt bald viele kleine rothe Kryſtalle ab. Sie ſind von ſchön orangerother, glänzender Farbe, undurchſichtig, kaum in kaltem Waſſer auflöslich, mehr in kochendem, woraus ſie ſich nach dem Erkalten ſogleich wieder abſcheiden. Eben

*) Poggendorff's Annalen B. I. p. 118. Note.

so verhalten sie sich mit Alkohol. Am leichtesten erhält man diese Materie, wenn man die beiden Gase in einer mit Wasser gefüllten und damit gesperrten Retorte auffängt, und durch Schütteln die Absorption derselben befördert. Das Wasser färbt sich bald gelb, und setzt nach und nach immer mehr dicke orangegelbe Flocken ab, die, bei genauerer Betrachtung, aus lauter kleinen Krytallen bestehen. Man filtrirt sie ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus, und löst sie in kochendem Alkohol auf, woraus sie dann, wie obige krySTALLISIREN. Wird dieser Körper gelinde erhitzt, so sublimirt er zum Theil unverändert, aber größtentheils wird er schwarz unter Entwicklung von viel Schwefelammonium, und zuletzt bleibt Kohle. In trockenem Zustande mit schwammigem Kupfer erhitzt, entwickelt er viel Ammoniakgas, welches aber nicht im mindesten Kalkwasser trübt. Diese Substanz scheint also keinen Sauerstoff zu enthalten, und aus Kohle, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel zu bestehen. Durch Oxydation mit Königswasser fand ich die Menge des letzteren zu ungefähr 53 p. C.

In Schwefelsäure löst sich diese rothe Materie mit gelber Farbe auf, und scheidet sich beim Vermischen mit Wasser wieder unverändert ab. Mit Hülfe der Wärme ist sie in kohlenfauren Alkalien auflöslich, und die Auflösung besteht aus einem Gemenge von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. In kausischem Kali löst sie sich in großer Menge zu einer gelben Flüssigkeit auf, die weder auf Schwefelkalium noch Schwefelcyankalium reagirt, und mit Salzsäure die rothe Substanz unverändert wieder fallen läßt. Bei einer gewissen Concentration setzen sich viele klei-

ne Kryſtalle ab, aber die Auflöſung wird immer dunkler, und verwandelt ſich in kurzer Zeit in ein Gemenge von Schwefelkalium und Schwefelcyankalium. Durch Erhitzen wird dieſe Zerſetzung augenblicklich bewirkt. — Vermiſcht man die wäſſrige Auflöſung der rothen Subſtanz mit einer Bleizucker-Auflöſung, ſo entſteht ſogleich, unter Freiwerden der Eſſigſäure, ein dicker orangegelber Niederſchlag, ähnlich dem chromſauren Blei, der auch dieſe Farbe beim Trocknen behält, wenn dieſs bei gelinder Wärme geſchieht, denn ſonſt wird er ſchwarz. Selbſt mit Waſſer gekocht, verwandelt er ſich in ſchwarzes Schwefelblei. Wird dieſe Blei-Verbindung mit kauſtiſchem Kali übergoſſen, ſo erhält man, unter augenblicklicher Abſcheidung von Schwefelblei, eine Auflöſung von Cyankalium und Schwefelcyankalium, was man leicht durch Eiſen entdecken kann. Kocht man die Blei-Verbindung mit Salzſäure, ſo löſt ſie ſich zur röthlichen Flüſſigkeit darin auf. Setzt man dann Alkohol zu, ſo fällt Chlorblei nieder, und die davon getrennte Flüſſigkeit läßt beim Erkalten die rothe Subſtanz unverändert fallen. Mit Salpeterſäure eingetrocknet, lieferte dieſe Blei-Verbindung eine Quantität ſchwefelſauren Blei's, welche 64,5 pr.C. Blei in der Verbindung anzeigt, mit kauſtiſchem Kali analyſirt, entſprach das erhaltene Schwefelblei 64 pr.C. Blei.

Die Auflöſung der rothen Subſtanz in Waſſer fällt nicht die Eiſen- und Zinkauflöſungen. Mit Cyanqueckſilber giebt ſie, unter Entbindung der Blauſäure, einen ſtarken weißen Niederſchlag, der ſchnell grau wird. Mit Sublimat einen weißen, dicken,

unter Freiwerden von Salzsäure; mit Silber einen schwarzen, unter Entbindung von Cyangas und Freiwerden der Salpetersäure; mit Kupferauflösung einen schwarz-grünen Niederschlag, der sich wie die Blei-Verbindung verhält.

Durch Glühen der Blei-Verbindung mit Kupferoxyd, auf die, kürzlich von Pelletier und Dumas angegebene Art, erhielt ich 85 Th. eines Gases, aus dem Bleisuperoxyd nichts aufnahm, das aber durch ein Stück kauft. Kali um 56 Th. vermindert wurde. Man sieht daraus, daß dieses Gasgemenge aus 1 Vol. Stickgas und 2 Vol. kohlensaurem Gas bestand, d. h. daß Stickstoff und Kohlenstoff in der Verbindung in dem Verhältnisse vorhanden sind, worin sie Cyan bilden. — Ich halte es für wahrscheinlich, daß die eben beschriebene rothe Substanz, eine der Schwefelblausäure analoge Verbindung ist, deren Wasserstoff von Metallen vertreten werden kann. Sie ist, wie man sieht, von der verschieden, welche Gay-Lussac beim Zusammenbringen von Cyan- und Schwefelwasserstoffgas erhielt. Diese ist hellgelb, sehr leicht in Wasser auflöslich, und geht mit Blei keine Verbindung ein. Sie erzeugt sich immer zugleich mit der andern, und kann beim Abdampfen der Flüssigkeit erhalten werden. — Ich habe vergeblich versucht, mit Selenwasserstoffgas analoge Verbindungen hervorzubringen. Es wird dabei immer das Selen metallisch abgeschieden, wahrscheinlich unter Bildung von Blausäure.

3. Verhalten des Cyans zu Schwefelkalium.

Leitet man Cyangas durch die Auflösung des Schwefelkaliums mit der größten Menge Schwefels,

so scheidet sich sehr viel Schwefel ab, es bildet sich viel der braunen kohleartige Materie, und verdampft man die Flüssigkeit, so erhält man krySTALLISIRTES Schwefelcyankalium. Glüht man dieses Schwefelkalium in Cyangas, so destillirt sehr viel Schwefel ab, die Masse wird anfangs, wegen zeretzten Cyans, schwarz, nach und nach aber immer heller, bis sie in eine wasserklare Flüssigkeit verwandelt ist, die beim Erkalten zur weissen Salzmasse erstarrt, welche reines Schwefelcyankalium ist. — Leitet man Cyangas durch die Auflösung des Schwefelkaliums mit der geringsten Menge Schwefels, so scheidet sich kein Schwefel ab, und man erhält in der Auflösung Cyankalium und Schwefelcyankalium. Mit Hydrothionkali bildet sich ausserdem die oben beschriebene rothe Verbindung.

Das Verhalten des Cyans zu den sogenannten Schwefelalkalien ist also ganz einfach, und wohl auf andere Art, als Gay-Lussac annahm, zu betrachten. Das Schwefelkalium mit 2 At. Schwefel bildet Cyankalium und Schwefelcyankalium, und das mit mehr als 4 At. Schwefel, läßt so viel Schwefel fahren, bis es zu Quadriflphuretum verwandelt ist, welches mit der dazu gehörigen Menge Cyans Schwefelcyankalium bildet, das Schwefelkalium mit 4 At. Schwefel verwandelt sich also, wenn es in Cyangas geglüht wird, gerade in Schwefelcyankalium.

Ich würde die wenig ausführlichen Beobachtungen über obige beiden ersten Punkte noch nicht mitgetheilt haben, wenn ich vorhätte diesen Gegenstand weiter zu verfolgen; da aber dies der Fall nicht ist, so kann diese Notiz vielleicht dazu dienen, einem Anderen für diese Untersuchung so viel Interesse abzugewinnen, daß er sie, besonders hinsichtlich des Quantitativen, wieder aufnehme.