Untersuchungen über die Zersetzungsprodukte der Schwefelblausäure; von Dr. C. Völckel in Marburg.

Die Schwefelcyanverbindungen und ihre Zersetzungsprodukte sind wiederholt der Gegenstand umfassender Untersuchungen gewesen, denen wir eine Reihe merkwürdiger und für die Theorie der Chemie wichtiger Thatsachen verdanken.

Herr Prof. Wöhler fand (Gilbert's Annalen Bd. LXIX. S. 271.), dafs bei der Zersetzung von Quecksilberschwefelcyanür mit trockenem salzsaurem oder Schwefelwasserstoffgas, Schwefelblausäure in Gestalt einer farblosen öligen Flüssigkeit abgeschieden wird, die in der Kälte zu einer strahligen Masse zu krystallisiren scheint, aber sich schnell in Blausäure und in ein gelbes Pulver zerlegt, was er geschwefelte Schwefelblausäure nannte. Einige Eigenschaften desselben stimmten mit dem Körper überein, welchen Wöhler durch Erhitzen von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure erhielt, so dafs dieser letztere mit dem ersten für identisch gehalten wurde.

In einer späteren Untersuchung zeigte Hr. Prof. Liebig (diese Annalen Bd. X. S. 8.), dafs Schwefelcyankalium in trockenem salzsaurem Gas geschmolzen, sehr leicht zerlegt wird und dafs sich hierbei der Hals der Retorte mit einer rothen, gelbrothen, scharlachrothen festen Substanz anfüllt, während sich ein gasförmiger Körper entwickelt. Leitet man die sich entwickelnden flüchtigen Produkte in kaltes Wasser, so setzt sich Schwefelkohlenstoff in klaren Tropfen ab, das Wasser wird sehr sauer und liefert abgedampft Krystalle von Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure.

Die feste rothe Masse in dem Hals der Retorte ist in Weingeist völlig löslich, wodurch sie sich von dem gelben pulverför-

nigen Körper unterscheidet, den man aus Schwefelcyankalium durch Chlor oder Salpetersäure erhält; sie löst sich ebenfalls in heissem Wasser und die rothgelbe Lösung setzt einen rothgelben pulverigen Körper ab, der in heissem Wasser wieder löslich und unverändert daraus wieder erhalten werden kann. Diese Auflösung fällt Silbersalze in gelben dicken Flocken, die in der Flüssigkeit erhitzt schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelt. Dieser Körper enthält Schwefel in beträchtlicher Menge.

In dem chemischen Laboratorium in Gießen ist derselbe von Herrn Woskresensky analysirt worden, der ihn nach der Formel $Cy_2 S_3 + H_2$ zusammengesetzt fand. Diese Analyse ist in dem Geiger'schen Handbuch 5te Auflage Seite 650. angeführt, wo Hr. Prof. Liebig diesen Körper als *Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure* beschrieben hat. In dem Folgenden ist die Verbindung, die ich hier zuerst einer näheren Betrachtung unterwerfen will, nach dem Vorgang des Hrn. Prof. Wöhler, mit *Ueberschwefelblausäure* bezeichnet worden.

1. *Ueberschwefelblausäure.*

Diese Materie läßt sich am bequemsten und einfachsten auf nassem Wege darstellen und zwar erhält man sie auf verschiedene Weise; leicht z. B. wenn man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Gas sättigt. Das Gas wird unter Wärmeentwicklung absorbirt, wodurch ein Theil Schwefelblausäure unzersetzt ausgetrieben wird, die sich an ihrem Geruch hinlänglich erkennen läßt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Ueberschwefelblausäure in der Form eines gelben Pulvers ab, unter gleichzeitiger Entwicklung einer Menge Gase, unter denen kohlen-saures Gas vorwaltet. In gewissen Fällen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; Ameisensäure, Blausäure und Ammoniak finden sich meistens in der rückständiger Flüssigkeit.

Der größte Theil dieser Zersetzungsprodukte läßt sich vermeiden und man erhält Ueberschwefelblausäure in weit größerer Menge, wenn eine kalt gesättigte Auflösung von Schwefelcyankalium in Wasser mit ihrem 6—8fachen Volum starker Salzsäure vermischt und 24 Stunden sich selbst überlassen wird. Im Anfang gesteht das Ganze zu einem weißen Brei, der schon nach einigen Minuten sich anfängt gelb zu färben. Nach einer Stunde etwa tritt eine Gasentwicklung ein, es entwickelt sich kohlen-saures Gas und Blausäure, die Masse verliert ihre gelatinöse Beschaffenheit und verwandelt sich in einen Brei von feinen Nadeln, die man mit kaltem Wasser nur auszuwaschen hat, um reine Ueberschwefelblausäure zu haben.

Die Ueberschwefelblausäure ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in kochendem löst sie sich vollständig, aber nur in geringer Menge auf und krystallisirt beim Erkalten in prächtigen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether ist sie ebenfalls auflöslich, und zwar mehr, als in kochendem Wasser. Die Auflösung in Wasser und Alkohol reagirt schwach sauer, und giebt mit folgenden Metallsalzen Niederschläge. Mit essigsäurem Blei einen schönen gelben; mit salpetersäurem Silber einen ähnlichen, der sich aber leicht unter Abscheidung von Schwefelsilber zersetzt; mit Quecksilberchlorid einen gelblichweißen; mit schwefelsäurem Kupferoxyd einen gelben; mit Zinnchlorür einen gelben, mit Platinchlorid einen braungelben. Die übrigen Metallsalze wurden nicht gefällt.

Bei den Analysen wurden folgende Resultate erhalten *).

I. 0,302 Grm. bei 100° getrockneter Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,178 Grm. Kohlensäure und 0,043 Grm. Wasser.

Zur Absorption der schwefligen Säure war zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparate eine Röhre mit Bleisuperoxyd angebracht.

II. 0,401 Grm. auf dieselbe Weise behandelt, 0,232 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser.

III. 0,793 Grm. lieferten bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd 0,470 Grm. Kohlensäure und 0,107 Grm. Wasser.

IV. 0,390 Grm. mit einem Gemische von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,804 Grm. schwefelsauren Baryt. Dies entspricht 63,71 pCt. Schwefel.

V. 0,321 Grm. auf diese Art oxydirt gaben 1,481, Grm. schwefelsauren Baryt, oder 63,65 pCt. Schwefel.

Mit Kupferoxyd geglüht, erhielt man ein Gasgemenge, in welchem Kohlensäure und Stickgas im Verhältniß von 2 : 1 sich fand.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die Ueberschwefelblausäure folgende Zusammensetzung:

berechnet.				gefunden.				
				I.	II.	III.	IV.	V.
C ₂	. .	151,70	16,05	16,19	16,07	16,29		
N ₂	. .	177,04	18,73					
H ₂	. .	12,48	1,32	1,43	1,62	1,49		
S ₃	. .	603,48	63,90	--	--	—	63,71	63,65.
		944,70	100,00.					

Diese Resultate stimmen mit den von Woskresensky erhaltenen vollständig überein.

Zur Bestimmung des Atomgewichtes wurde die Bleiverbindung gewählt. Um dieselbe rein zu erhalten, löst man die Säure in kochendem Wasser auf, und fällt sie mit essigsaurem Bleioxyd. Eine alkoholische Auflösung ist zu dieser Darstellung nicht anwendbar, weil die Bleiverbindung beim Auswaschen mit Alkohol zersetzt wird, in ein zurückbleibendes basisches Salz und in Ueberschwefelblausäure, die sich in Alkohol auflöst.

Die Bleiverbindung ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren ganz unlöslich. Sie gleicht im Aeußern dem chromsau-

ren Bleioxyd vollkommen. Zu den Analysen wurde sie im Wasserbade bei 100° getrocknet.

I. 0,723 Grm. gaben 0,170 Grm. Kohlensäure und 0,015 Grm. Wasser, welche 6,46 pCt. Kohlenstoff und 0,229 pCt. Wasserstoff entsprechen.

II. 0,381 Grm. gaben 0,90 Kohlensäure und 0,011 Grm. Wasser, oder 6,50 pCt. Kohlenstoff und 0,320 pCt. Wasserstoff.

III. 0,503 Grm. gaben 0,432 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,63 pCt. Blei.

IV. 0,447 Grm. gaben 0,380 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,04 pCt. Blei.

V. 0,655 Grm. gaben 0,568 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 59,24 pCt. Blei.

VI. 0,367 Grm. gaben 0,316 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 58,79 pCt. Blei.

Dies entspricht folgender Zusammensetzung:

	berechnet.	gefunden.					
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C ₂	151,70	6,81	6,46	6,50			
N ₂	177,04	7,95					
S ₃	603,48	27,11					
Pb	1294,50	58,13	—	—	58,63	58,04	59,24 58,79.
	<u>2226,72</u>	100,00.					

Es unterliegt daher keinem Zweifel, daß die absolute Anzahl der Atome durch die Formel C₂ N₂ H₂ S₃ ausgedrückt wird, und daß in den Ueberschwefelcyanverbindungen, wie in den Schwefelcyanverbindungen die 2 Atome Wasserstoff der Säure durch 1 Atom Metall ersetzt werden. Man könnte daher die Ueberschwefelblausäure als eine Wasserstoffsäure eines besonderen Radicals C₂ N₂ S₃ betrachten. Aber aus Gründen, die ich weiter unten entwickeln werde, kann diese Substanz mit größerer Wahrscheinlichkeit als eine Sulfosäure betrachtet werden, d. h. als eine Säure, in welcher der Schwefel dieselbe

Rolle spielt, wie der Sauerstoff in den Sauerstoffsäuren. Ihre rationelle Zusammensetzung würde unter dieser Voraussetzung der Formel $C_2 N_2 S_2 + SH_2$ entsprechen, gleichwie die der Schwefelblausäure durch die Formel $C_2 N_2 S + SH_2$ ausgedrückt werden kann. Beide Verbindungen stellen sich dann als verschiedene Schwefelungsstufen eines und desselben Radicals, nämlich des Cyans dar.

Der bei obigen Analysen gefundene Wasserstoff ist so geringe, daß man ihn als zur Zusammensetzung nicht wesentlich betrachten kann. Er rührt theils von der hygroskopischen Eigenschaft des Kupferoxydes her, theils aber auch davon, daß das Bleisalz selbst bei 100° noch etwas Wasser zurückhält. Einer höheren Temperatur darf man es nicht aussetzen, da es schon bei 100° in geringer Menge unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff zersetzt wird. Hierin ist auch der Grund zu suchen, daß bei obigen Analysen der Bleigehalt meistens zu hoch ausgefallen ist. Erhitzt man die Bleiverbindung stärker, so entweicht zuerst Schwefelkohlenstoff, etwas Schwefelblausäure, Schwefel und in starker Hitze Cyan, während Schwefelblei zurückbleibt.

Außer dieser neutralen Bleiverbindung erhält man noch eine basische, durch Fällen einer Auflösung der Ueberschwefelblausäure, mit überschüssig zugesetztem basisch essigsaurem Bleioxyd. Im Aeufßern gleicht sie der vorigen vollkommen. Durch verdünnte Säuren wird sie in die neutrale Verbindung verwandelt. In der Wärme zersetzt sie sich noch leichter, als die neutrale. Beim Glühen giebt sie dieselben Produkte wie diese.

I. 1,3655 Grm. bei 100° getrocknet, lieferten 0,257 Grm. Kohlensäure und 0,027 Grm. Wasser, welche 5,15 pCt. Kohlenstoff und 0,219 pCt. Wasserstoff entsprechen.

II. 0,175 Grm. gaben 0,168 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,72 pCt. Blei.

III. 0,463 Grm. gaben 0,454 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 66,95 pCt. Blei.

IV. 0,294 Grm. gaben 0,287 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, oder 67,12 pCt. Blei.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

H ₂		berechnet.	gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₄	. .	303,40	5,19	5,15		
N ₄	. .	354,08	6,06	6,01		
S ₆	. .	1206,96	20,67			
Pb ₃	„	3883,50	66,53	—	66,72	66,95
O ₂	. .	100,00	1,55			67,12.
		5847,94	100,00.			

Es ist dies also eine Verbindung von 2 Atomen des neutralen Salzes mit 1 Atom Bleioxyd $C_4 N_4 S_6 Pb_3 = 2 (C_2 N_2 S_3 + PbS) + PbO$.

Der bei den Analysen erhaltene Wasserstoff ist ebenfalls so gering, daß man ihn als unwesentlich betrachten kann.

Die Bildung der Ueberschwefelblausäure beruht auf einer sehr interessanten Zersetzung der Schwefelblausäure. Es ist bereits oben bemerkt, daß die Schwefelblausäure bei der Behandlung mit Salzsäure in Ueberschwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Blausäure, Ameisensäure und Amoniak zerfällt. Man begreift leicht, daß diese Produkte nicht einer und derselben Zersetzung der Schwefelblausäure ihre Entstehung verdanken, und daß dieselbe unter wenig verschiedenen Umständen mehr als eine Zersetzung erleidet. Die oben angegebene Zusammensetzung der Ueberschwefelblausäure setzt uns in den Stand, die verschiedenen Phasen dieser Metamorphosen zu verfolgen.

Leitet man Salzsäuregas in eine concentrirte Auflösung von Schwefeleiyankalium, indem man durch Abkühlen jede Erhitzung sorgfältig vermeidet, so scheidet sich auch nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in großer Menge ab, unter gleichzeitiger Bildung von Blausäure, Ameisensäure, Kohlensäure, Schwefelkohlen-

stoff und Ammoniak, während Schwefelwasserstoff hier unter den Zersetzungsprodukten gänzlich fehlt. Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff treten nur in geringer Menge auf, manchmal fehlen sie sogar ganz. Abstrahiren wir einstweilen von diesen letztern, so haben wir bei diesem Versuche als Hauptzersetzungsprodukte der Schwefelblausäure unter Mitwirkung einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur Ueberschwefelblausäure, Blausäure, Ameisensäure und Ammoniak; beide letztere wieder als Zersetzungsprodukte der Blausäure. Diese Zersetzung der wässrigen Schwefelblausäure ist derjenigen ganz gleich, welche Wöhler bereits früher bei der wasserfreien beobachtete. 3 Atome Schwefelblausäure zerlegen sich in 2 Atome Ueberschwefelblausäure und 1 Atom Blausäure.

Die Salzsäure bewirkt diese Umsetzung der Schwefelblausäure, indem sie ihr das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser entzieht. Aehnlich wie die Salzsäure verhalten sich andere Säuren, die eine starke Verwandtschaft zum Wasser haben, z. B. die Schwefelsäure. Vogel fand, daß beim Vermischen der wässrigen Schwefelblausäure mit concentrirter Schwefelsäure sich Schwefel abschied. Dieser vermeintliche Schwefel ist nichts anders als Ueberschwefelblausäure.

Die Bildung von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoff rührt von einer andern Zersetzung der Schwefelblausäure her. 1 Atom Schwefelblausäure verwandelt sich unter Aufnahme der Bestandtheile von 2 Atomen Wasser in 1 Atom Kohlensäure, 1 Atom Schwefelkohlenstoff und 2 Atome Ammoniak.

Erhitzen wir dagegen Schwefelblausäure oder eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit einem großen Ueberschuß flüssiger Salzsäure zum Kochen, so bildet sich wenig oder keine Ueberschwefelblausäure, sondern Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. 1 Atom Schwefelblausäure zerlegt sich unter Auf-

nahme der Bestandtheile von 4 Atomen Wasser in 2 Atome Kohlensäure, 2 Atome Schwefelwasserstoff und 2 Atome Ammoniak.

Leiten wir daher Salzsäure in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, so finden diese Zersetzungen der Schwefelblausäure statt. Es hängt dann von der Concentration der Auflösung ab, ob die eine oder die andere überwiegt. Je verdünnter dieselbe ist, desto weniger erhält man Ueberschwefelblausäure.

Es ist daher am zweckmäfsigsten, die Ueberschwefelblausäure durch Zersetzung von Schwefelcyankalium in der Kälte darzustellen. Hierbei ist es nun gleichgültig, ob die Auflösung concentrirt oder verdünnt ist; es findet nur der Unterschied statt, dafs sich die Ueberschwefelblausäure in einer verdünnten Auflösung viel später bildet, als in einer concentrirten, indem die Schwefelblausäure nur von concentrirter und nicht von verdünnter Salzsäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerlegt wird. Wenn man sie durch Einleiten von Salzsäuregas darstellt, so ist das beste Verhältnifs auf 1 Theil Schwefelcyankalium 5 Theile Wasser.

Nach diesen Beobachtungen finden nun alle Angaben anderer Chemiker über die Schwefelblausäure ihre Erklärung. So hat man gefunden, dafs bei der Darstellung der Schwefelblausäure aus Schwefelcyankalium mittelst Schwefelsäure bisweilen ein grofser Theil der Schwefelblausäure in einen gelben Körper, den man für Schwefel hielt, verwandelt, und die erhaltene Säure manchmal durch Schwefelwasserstoff, manchmal durch schwefelige Säure verunreinigt wird. Der gelbe Körper ist Ueberschwefelblausäure. Die Schwefelblausäure kann bei dieser Bereitung auf verschiedene Weise eine Zersetzung erleiden. Wurde die Schwefelsäure nicht in Ueberschufs, aber ganz concentrirt angewandt, so zersetzte sich die Schwefelblausäure zum Theil in Ueberschwefelblausäure und Blausäure, war sie aber zugleich noch in Ueber-

schufs vorhanden, so zersetzte sie wieder die Ueberschwefelblausäure unter Entwicklung von schwefeliger Säure. War sie dagegen verdünnt, aber in Ueberschufs genommen, so wurde blofs ein Theil der Schwefelblausäure in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak zerlegt. Es ist hieraus klar, dafs wenn man zur Darstellung der Schwefelblausäure die Schwefelsäure gehörig verdünnt und nicht in Ueberschufs anwendet, man die wässrige Schwefelblausäure ebenso rein erhält, als mittelst Phosphorsäure, die man statt dieser vorgeschlagen hat.

Es ist eine längst bekannte Thatsache, dafs sich die Schwefelblausäure unter Umständen bei längerem Aufbewahren in einen gelben Körper verwandelt. Man nahm bisher an, dies geschehe in Folge einer Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, und hielt diesen Körper für identisch mit denen, die sich bei der Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Schwefelcyankalium bilden. Diese Ansicht ist indessen nicht richtig. Die verdünnte Schwefelblausäure erhält sich ganz unverändert an der Luft sowohl, als in verschlossenen Gefäfsen. Ich habe bei verdünnter Schwefelblausäure, die ich seit längerer Zeit aufbewahre, keine Zersetzung dieser Art beobachten können, wahrscheinlich findet eine solche nur dann statt, wenn die Säure sehr concentrirt ist. Vogel bemerkte dieselbe, als er Schwefelblausäure in einem offenen Gefäfs der Luft aussetzte. Allein da die Schwefelblausäure weniger flüchtig als das Wasser ist, so beruht ihre Zersetzung augenscheinlich darauf, dafs das letztere in einem gröfseren Verhältnifs verdunstet, als die Schwefelblausäure, welche dadurch bei einem gewissen Grade der Concentration in Ueberschwefelblausäure und Blausäure zerlegt wird.

Nach diesen Betrachtungen über die Entstehung der Ueberschwefelblausäure wird es nicht uninteressant seyn, einige Zersetzungen weiter zu verfolgen, welche diese Substanz unter dem Einflusse anderer erleidet.

Von concentrirter Salzsäure, welche dieselbe in der Kälte

nur in geringer, beim Kochen aber in größerer Menge auflöst, wird sie nur wenig verändert, nur ein geringer Theil zersetzt sich unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und Ammoniak.

Salpetersäure bewirkt besonders in der Wärme die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich schon in der Kälte auf, Wasser scheidet sie aus dieser Auflösung unverändert wieder ab, beim Kochen dagegen beobachtet man eine Entwicklung von schwefeliger Säure. Von wasserfreiem Chlorgas erleidet sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung, bei gelindem Erwärmen aber wird sie unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Salzsäure in einen braunrothen in Wasser unlöslichen Körper verwandelt. Leitet man in ihre Auflösung in Wasser Chlorgas, so scheidet sich ein gelber in Wasser unlöslicher Körper ab, durch überschüssiges Chlor verschwindet derselbe wieder unter Bildung von Schwefelsäure und Salzsäure.

Gegen Alkalien zeigt sie ein im höchsten Grade merkwürdiges Verhalten. Bringt man sie mit irgend einem Alkali, z. B. Ammoniak in Berührung, so findet augenblicklich eine Zersetzung statt, es scheidet sich ein weißer Körper ab, während die darüberstehende Flüssigkeit gelb gefärbt ist. Dieser weiße Körper ist nichts anderes, als Schwefel. Er ist nämlich in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich; in Kalilauge löst er sich beim Kochen unter Bildung von Schwefelkalium auf; in einer Glasröhre erhitzt, schmilzt er unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff und sublimirt sich vollständig, auf Platinblech erhitzt verbrennt er vollständig unter Bildung von schwefeliger Säure.

0,126 Grm., mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 0,867 pCt. schwefels. Baryt = 97,12 pCt. Schwefel.

0,381 Grm. mit Kupferoxyd verbrannt lieferten keine Kohlensäure, aber 0,014 Wasser.

	In 100 Th.
Schwefel	97,12
Wasser	3,68
	100,80.

Aus diesen Analysen, sowie aus seinem Verhalten ergibt sich, daß er ähnlich zusammengesetzt ist, wie die Schwefelmilch.

Die gelbe ammoniakalische Lösung enthält weder Schwefelcyanammonium noch Schwefelammonium. Setzt man eine sehr verdünnte Säure hinzu, so scheidet sich nach kurzer Zeit Ueberschwefelblausäure in feinen glänzenden Nadeln ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält keine Schwefelblausäure; diese wird erst beim Erhitzen gebildet. Durch concentrirtere Säuren dagegen wird Ueberschwefelblausäure abgeschieden, während die davon abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelblausäure enthält. Beim Abdampfen, dasselbe mag in der Wärme oder bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume über Schwefelsäure geschehen, zersetzt sich die ammoniakalische Lösung in Ueberschwefelblausäure, die sich als gelbes Pulver absetzt, während die Flüssigkeit dabei immer farbloser wird und nur Schwefelcyanammonium in Auflösung bleibt. Bringt man die auf diese Weise abgeschiedene Schwefelblausäure von neuem mit Ammoniak in Berührung, so wiederholen sich diese Zersetzungen genau auf dieselbe Weise, wodurch sich die Ueberschwefelblausäure endlich vollständig in Schwefel und Schwefelblausäure zerlegen läßt. Die Menge Schwefel, die sich jedesmal bei dieser Zersetzung abscheidet, ist nur gering, sie beträgt etwas über 5 pCt. vom Gewicht der Ueberschwefelblausäure; die Menge Schwefelcyanammonium, die sich beim Abdampfen bildet, ist auch nicht bedeutend. Der größte Theil der Ueberschwefelblausäure scheidet sich wieder unverändert ab. Diese Zersetzung beruht auf einer eigenthümlichen Reaction der Ueberschwefelblausäure, welche bei einem Ueberschuß von Ammoniak und bei Gegenwart von Wasser stattfindet; denn leitet man über die trockne Säure einen Strom wasserfreies

Ammoniak, so absorbirt sie dasselbe, setzt man dann Wasser hinzu, so löst sie sich auf, ohne dafs sich bedeutende Spuren von Schwefel abscheiden. Erwärmt man aber die wasserhelle Auflösung nur gelinde, so wird Ammoniak frei, zugleich trübt sie sich unter Abscheidung von Schwefel. Ein Theil Schwefelblausäure verbindet sich daher bei Gegenwart von Wasser ohne Zersetzung mit dem Ammoniak, während ein anderer bei weitem geringerer sich in Schwefel und eine Schwefelcyanverbindung zerlegt, die weniger Schwefel enthält, als die Ueberschwefelblausäure, aber mehr als die Schwefelblausäure; beim Abdampfen oder durch starke Säuren wird diese wieder in Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure zersetzt.

Die Zersetzung findet wahrscheinlich auf folgende Weise statt: 2 Atome Ueberschwefelblausäure zerlegen sich in 1 Atom Schwefel und 1 Atom einer Verbindung $C_4 N_4 H_4 S_3$, und diese ihrerseits wieder in 1 Atom Schwefelblausäure und 1 Atom Ueberschwefelblausäure.

Dafs eine solche Zwischenstufe zwischen diesen beiden Säuren angenommen werden mufs, kann mit Sicherheit aus dem Umstande geschlossen werden, dafs die nach Abscheidung des Schwefels erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit nicht die geringste Spur von Schwefelcyanammonium enthält, welches erst dann entsteht, wenn man die Auflösung abdampft oder eine starke Säure im Ueberschuß zusetzt. Alle Versuche, diese gewifs interessante Verbindung abzuscheiden, sind an der leichten Zersetzbarkeit dieser Substanz gescheitert.

Aehnlich wie das Ammoniak verhalten sich die anderen Alkalien und alkalische Erden, nur mit dem Unterschied, dafs sich beim Abdampfen keine Ueberschwefelblausäure abscheidet, sondern mit dem Alkali verbunden bleibt. Die Verbindungen der Ueberschwefelblausäure mit diesen sind nicht besonders ausgezeichnet, man kann sie von den Schwefelcyanverbindungen,

die sich zugleich bilden, nicht trennen; die Metallsalze werden von denselben wie von der freien Säure gefällt.

Das Verhalten der Ueberschwefelblausäure ist leicht verständlich. Ihre Zersetzung beginnt schon bei 150° unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure; bis 200° nimmt sie nur wenig zu. Bei stärkerem Erhitzen entweicht aufser diesen noch Schwefelkohlenstoff und Schwefel, bis bei noch gesteigerter Temperatur Ammoniak entweicht, und Mellon als ein grauer Körper zurückbleibt, der selbst wieder in starker Glühhitze vollständig unter Entwicklung von Cyangas verschwindet. Diese erst in höherer Temperatur eintretende Entwicklung von Ammoniak macht es wahrscheinlich, dafs sich zuerst Melam bildet und dieses dann wieder in Ammoniak und Mellon zerfällt. Die bei dieser Metamorphose frei werdende Schwefelblausäure erleidet ihrerseits abermals eine Zersetzung, indem sie in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt wird, welche sich an die obern Theile des Gefäfses ansetzt.

Liebig führt als Zersetzungsprodukt der Schwefelblausäure noch Schwefelkohlenstoff an, den er beim Schmelzen von Schwefelcyankalium in einem Strom von wasserfreiem Salzsäuregas erhielt. Die Schwefelblausäure mufste, wie sich leicht begreift, in Blausäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt werden. Aus der Zersetzung der letzteren in den erhitzten Theilen der Retorte erklärt sich daher leicht die Bildung von Schwefelkohlenstoff.

Zersetzungsprodukte, welche durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium bei Gegenwart von Wasser entstehen.

Das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zu Chlor wurde zuerst von Liebig untersucht, welcher fand, dafs sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Auflösung von

Schwefelcyankalium ein gelber Körper abscheidet, der Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältniß wie 2 : 1 und Schwefel in dem nämlichen procentischen Verhältniß enthalte, wie das Radikal der Schwefelblausäure und der deshalb lange Zeit dafür gehalten wurde. In neuerer Zeit hat sich Parnell mit demselben Gegenstand beschäftigt und zu zeigen gesucht, daß diese für Schwefelcyan gehaltene Substanz noch Sauerstoff und Wasserstoff enthält. Später sind auf Liebig's Veranlassung von Gundlach und Bengiesser Versuche angestellt, welche zwar im Allgemeinen die Resultate von Parnell bestätigen, zugleich aber auch beweisen, daß es mehrere ähnliche, jedoch in ihrer Zusammensetzung von einander abweichende gelbe Körper geben müsse. Da indessen aus diesen Versuchen kaum auf etwas anderes, als die Existenz dieser Verbindungen geschlossen werden kann, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, die Natur und Entstehung dieser Produkte zum Gegenstande einer speciellen Untersuchung zu machen.

Leitet man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, während man dieselbe beständig durch kaltes Wasser abkühlt, einen Strom Chlorgas, so scheidet sich unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Blausäure oder Cyan ein gelbrother Körper ab, ohne daß man die geringste Spur einer Bildung von Kohlensäure*) oder Ammoniak bemerkt. Beim Abdampfen der von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Salzsäure unter Zurücklassung einer Salzmasse, welche aus schwefelsaurem Kali und einer überwiegender Menge Chlorkalium besteht. Die auf diese Weise erhaltene Substanz besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist unlöslich in

---

*) Entstehen diese Stoffe, so rühren sie von cyansaurem Kali her, welches in dem auf die gewöhnliche Weise durch Schmelzen von Cyaneisenkalium mit Schwefel dargestellten Schwefelcyankalium oft enthalten ist, wenn die Masse zu stark erhitzt wurde.

Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge löst sie in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig mit einer intensiv rothen Farbe auf. Am leichtesten bewirkt man diese Auflösung, wenn man die Substanz mit einer concentrirten Kalilauge zusammenreibt und dann eine große Menge Wasser hinzufügt. Säuren schlagen sie aus diesen Auflösungen unverändert wieder nieder. Erhält man aber diese Auflösung längere Zeit im Kochen, so wird sie zersetzt, ihre Farbe wird heller und Säuren fällen dann einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure frei werden. Ammoniak nimmt nur wenig von der Substanz auf. Beim Erhitzen wird sie zersetzt, es entweicht Schwefel, Schwefelblausäure, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, und im Rückstand bleibt Mellon, das in starker Glühhitze unter Entwicklung von Cyan vollständig verschwindet.

I. 0,396 Grm. gaben 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,034 Grm. Wasser.

II. 0,506 Grm. einer Substanz, die in Kali aufgelöst und durch Salzsäure wieder gefällt war, gaben 0,370 Grm. Kohlensäure und 0,056 Grm. Wasser.

III. 0,302 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, gaben 1,159 Grm. schwefelsauren Baryt. Dies entspricht 53,12 pCt. Schwefel.

IV. 0,260 Grm. von einer andern Darstellung auf dieselbe Art oxydirt, gaben 0,984 Grm. schwefelsauren Baryt oder 52,21 pCt. Schwefel.

Beim Zersetzen der Substanz durch glühenden Kalk fand es sich, dafs sie kein Chlor enthielt.

Obige Zahlen stimmen, wie nachstehende Zusammenstellung zeigt, vollständig mit den von Parnell*) erhaltenen überein.

---

*) Diese *Annal.* Bd. XXXIX. S. 198.

	Völckel.				Parnell.
	I.	II.	III.	IV.	
C	19,85	— 20,11	— " —	" —	20,06
N	23,16	— 23,46	— " —	" —	23,23
H	0,95	— 1,22	— " —	" —	0,92
S	" —	" —	53,12	— 52,24	— 52,59
O	" —	" —	" —	" —	3,20
					100,00.

Parnell berechnet auf diese Resultate die Formel $C_{12} N_{12} H_8 O S_{12}$, welche in 100 Theilen giebt:

Kohlenstoff	20,24
Stickstoff	23,45
Wasserstoff	0,83
Sauerstoff	2,21
Schwefel	53,27
	100,00.

Die Differenz zwischen den gefundenen und den berechneten Zahlen ist aber, was den Sauerstoff betrifft, zu groß, als daß diese Formel einige Wahrscheinlichkeit hätte. Ich schlage deswegen die Formel $C_8 N_8 H_4 O S_8$ vor, welche sich, wie wir weiter unten sehen werden, viel leichter aus der Zersetzung des Schwefelcyanallums ableiten läßt, und die besser mit den erhaltenen Resultaten übereinstimmt. Diese Formel giebt nämlich in 100 Theilen:

C_8	606,80	— 19,92
N_8	708,16	— 23,22
H_4	24,96	— 0,81
O	100,00	— 3,28
S_8	1609,28	— 52,77
	4049,20	— 100,00.

Ob diese Formel die richtige ist, muß ich dahin gestellt seyn lassen, da ich bis jetzt kein Mittel kenne, das Atomenge-

wicht dieser Substanz zu bestimmen. Auch ist es noch zweifelhaft, ob sie eine einfache, oder ein Gemenge ist. Die Uebereinstimmung der von Parnell und von mir erhaltenen Resultate macht das erstere wahrscheinlicher. Betrachtet man sie aber unter dem Mikroskop, so kann man ganz deutlich hellere und dunklere Theile unterscheiden. Es ist dieß zwar kein entscheidender Beweis, daß diese Substanz ein Gemenge sey, weil diese gelben Körper oft eine verschiedene Farbe zeigen, je nachdem sie aus einer verdünnten oder concentrirten Auflösung sich abgeschieden haben. Wie dem auch sey, so ist die von Parnell angegebene Erklärung über die Bildung dieser Substanz nicht richtig. Nach ihm zersetzen sich 6 Atome Schwefelcyankalium mit 12 Atomen Chlor und 3 Atomen Wasser und geben 6 Atome Chlorkalium und 1 Atom des gelben Körpers; es bleiben hierbei aber noch 2 Atome Sauerstoff übrig. Parnell nimmt nun an, dieselben oxydiren einen Theil der gebildeten Substanz zu Schwefelsäure und Cyansäure, welche letztere wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt würde.

Die Bildung von Salzsäure läßt sich aber nach dieser Ansicht nicht erklären; auch habe ich bereits oben angegeben, daß sich bei reinem Schwefelcyankalium in der Kälte weder Kohlensäure noch Ammoniak, sondern Blausäure oder bei Ueberschuß von Chlor Cyan bildet.

Da der gelbe Körper Wasserstoff enthält, so kann er nur ein Zersetzungsprodukt einer wasserstoffhaltigen Substanz, d. h. der Schwefelblausäure seyn. Es muß daher bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium, ehe der gelbe Körper entsteht, zuerst Schwefelblausäure gebildet werden. Diese kann aber aus dem Schwefelcyankalium nur mittelst einer Säure frei werden. Hiermit hängt nun die Bildung von Schwefelsäure, Salzsäure und Cyan zusammen. Es wird nämlich 1 Atom Schwefelcyankalium durch das Chlor unter Mitwirkung des Wassers in Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure zerlegt, und zwar entstehen

hierbei 2 Atome Schwefelsäure und 6 Atome Salzsäure. Diese gebildeten Säuren zerlegen nun einen andern Theil Schwefelcyankalium und machen Schwefelblausäure frei, und durch Einwirkung von Chlor auf diese entsteht der gelbe Körper *).

Man kann sich leicht überzeugen, daß die Zersetzung auf diese Art vor sich geht, wenn man in eine Auflösung von Schwefelcyankalium Chlorgas leitet, und zwar so, daß nur ein geringer Theil von Schwefelcyankalium zersetzt wird; bei gelindem Erwärmen entweicht dann Blausäure und Schwefelblausäure.

Die Zerlegung geschieht daher so, daß das Chlor dem Schwefelcyankalium zuerst den Schwefel entzieht und Cyankalium übrig bleibt, welches wieder durch die gebildeten Säuren in Blausäure, letztere durch einen Ueberschuß von Chlor in Cyan zerlegt wird. Betrachten wir daher das Endresultat, so zerlegen sich 9 Atome Schwefelcyankalium mit 14 Atomen Chlor und 8 Atomen Wasser und geben 1 Doppelatom Cyan, 8 Atome Schwefelblausäure, 2 Atome schwefelsaures Kali und 7 Atome Chlorkalium.

Diese 8 Atome Schwefelblausäure zerlegen sich mit 6 Atomen Chlor und 1 Atom Wasser in 1 Atom des gelben Körpers und 3 Atome Salzsäure.

Die Schwefelblausäure kann aber, außer dieser Zersetzung, noch andre durch die Einwirkung von Chlor erleiden, je nachdem sie concentrirt oder verdünnt ist, und je nachdem die Zerlegung in der Kälte oder Wärme stattfindet.

Leitet man nämlich in eine sehr verdünnte Schwefelblausäure

---

*) Der gelbe Körper enthält die Elemente von Schwefelcyan $C_4 N_4 S_4$, Schwefelblausäure $C_2 N_2 S_2 H_2$ und Wasser $H_2 O$, woraus sich seine Bildung durch Chlor, bei Gegenwart einer Säure aus dem Schwefelcyankalium leicht erklärt

Chlorgas, so bildet sich nichts von dem gelben Körper, sondern Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure. Wendet man dagegen eine concentrirte Säure an, so findet wohl auch dieselbe Zersetzung statt, zugleich entsteht aber auch der gelbe Körper. Hieraus erklärt sich nun leicht, warum man durch Einleiten von Chlor in eine sehr verdünnte Auflösung von Schwefelcyankalium nichts von dem gelben Körper erhält, wie dies bereits Liebig gefunden hat.

In der Wärme ist die Zersetzung der Schwefelblausäure durch Chlor viel complicirter. Wenn man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen, Chlorgas leitet, so steigt die Temperatur nach und nach bis zum Kochen. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber Körper ab, zugleich entweicht Schwefelblausäure unzersetzt, so wie eine große Menge Gasblasen, die aus Kohlensäure und Cyan bestehen; letzteres ist aber nur in geringer Menge darin vorhanden. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine große Menge Ammoniak, beim Abdampfen derselben entweicht eine bedeutende Menge Salzsäure, während im Rückstande eine Salzmasse bleibt, die nach schwachem Glühen nur aus schwefelsaurem Kali, und zwar zum Theil aus dem sauren Salz besteht. Der bei diesem Versuche erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften beinahe ganz mit dem vorigen überein, er unterscheidet sich nur von diesem, daß er eine etwas hellere Farbe besitzt, und daß kochender Alkohol eine sehr geringe Menge davon auflöst. Diese alkoholische Lösung fällt in geringer Menge die Blei- und Silbersalze mit gelber Farbe.

0,439 Grm. gaben 0,291 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser.

0,203 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron geglüht, lieferten 0,820 Grm. schwefelsauren Baryt, welche 55,86 pCt Schwefel entsprechen. Diese Schwefelmenge stimmt mit der von Liebig früher gefundenen ganz überein. Sucht

man auf diese Zahlen eine Formel zu berechnen, so erhält man folgende: $C_3 N_3 H_6 O S_9$. Diese giebt:

		berechnet.		gefunden.
C_3	. . . . .	606,80	— 18,59	— 18,22
N_3	. . . . .	708,16	— 21,70	— 21,26 (berechnet.)
H_6	. . . . .	37,44	— 1,14	— 1,26
O	. . . . .	100,00	— 3,08	— 3,40 (Verlust.)
S_9	. . . . .	1810,44	— 55,49	— 55,86
		3262,84	— 100,00	— 100,00.

Betrachten wir diese Formel, so finden wir, daß das Verhältniß von Kohlenstoff zu Schwefel nicht dasselbe ist, wie in der Schwefelblausäure, sondern, daß dieser Körper auf gleiche Atome Kohlenstoff mehr Schwefelatome enthält wie diese. Er ist daher kein einfaches Zersetzungsprodukt von dieser, sondern wahrscheinlich ein Gemenge des vorigen gelben Körpers mit einem Zersetzungsprodukt der Ueberschwefelblausäure. Seine Entstehung, so wie die der andern Produkte, läßt sich leicht erklären. Das Schwefelcyankalium wird zuerst ganz auf dieselbe Weise, wie beim vorigen Versuche, in Schwefelblausäure, Blausäure oder Cyan, schwefelsaures Kali und Chlorkalium zerlegt. Die Schwefelblausäure wird durch das Chlor in den vorigen gelben Körper unter Bildung von Salzsäure zersetzt. Diese letztere zerlegt in der Wärme einen andern Theil Schwefelblausäure in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff, letzteres wird aber im Entstehungsmoment durch das Chlor in Schwefelsäure und Salzsäure verwandelt. Von dieser Zersetzung der Schwefelblausäure rührt die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, so wie die große Menge Schwefelsäure her, die wir bei dieser Zersetzung des Schwefelcyankaliums bemerkten. Durch die große Menge der durch diese letztere Zersetzung der Schwefelblausäure entstandenen Säuren wird aber eine andere Menge Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure umgewandelt. Die Ueberschwefelblausäure wird ihrerseits

durch das Chlor, indem dasselbe ihr einen Theil Wasserstoff entzieht, zersetzt. Dieses Zersetzungsprodukt ist nun die Ursache, daß die durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium in der Wärme erhaltene Substanz mehr Schwefel enthält, als die in der Kälte erhaltene. Die durch diese Zersetzungen gebildete Blausäure kann auf verschiedene Weise zerlegt werden, theils durch das Chlor in Cyan und Salzsäure, theils aber auch durch das Chlor unter Mitwirkung der Salzsäure in Kohlensäure und Ammoniak.

Von der Concentration der Schwefelcyankaliumlösung hängt es nun ab, ob die eine oder die andere Zersetzung der Schwefelblausäure mehr oder weniger stattfinden soll.

Zersetzungsprodukte, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyankalium entstehen.

Da die Einwirkung von Salpetersäure auf Schwefelcyankalium, die größte Aehnlichkeit mit dem Chlor hat, so will ich sie hier abhandeln.

Erwärmt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit Salpetersäure, so findet eine sehr heftige Reaction statt. — Unter Entwicklung einer großen Menge Kohlensäure und Stickoxydgas scheidet sich ein gelber Körper ab, während die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit Schwefelsäure und Ammoniak enthält, wie bereits Liebig gefunden hatte.

Im Allgemeinen besitzt dieser gelbe Körper die nämlichen Eigenschaften, wie der vorige, seine Auflösung in Kali hat aber eine viel hellere Farbe.

0,439 Grm. gaben 0,301 Grm. Kohlensäure und 0,50 Grm. Wasser.

0,330 Grm. mit chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron gegluht, lieferten 1,294 Grm. schwefelsauren Baryt, oder 54,11 pCt. Schwefel.

Dieses entspricht in 100 Theilen;

Kohlenstoff	18,85
Stickstoff	21,99 (berechnet.)
Wasserstoff	1,25
Sauerstoff	3,80 (Verlust.)
Schwefel	54,11
	100,00.

Auf diese Zahlen läßt sich keine wahrscheinliche Formel berechnen. Das Verhältniß von Kohlenstoff zu Schwefel in dieser Substanz ist gröfser, wie in der Schwefelblausäure. Diese Substanz ist daher auch ein Gemenge von einem Zersetzungsprodukt der Schwefelblausäure und einem Zersetzungsprodukt der Ueberschwefelblausäure.

Die Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak und Stickoxydgas, die bei dieser Zersetzung des Schwefelcyankaliums auftreten, läßt sich leicht erklären: Ein Theil Schwefelblausäure wird durch die freie Salpetersäure in Ueberschwefelblausäure und Blausäure verwandelt, welche beide bei weiterem Erhitzen mit Salpetersäure, unter Entwicklung von Stickoxydgas, wieder zersetzt werden. Ein anderer Theil wird in den gelben Körper verwandelt, indem der Sauerstoff der Salpetersäure einen Theil Wasserstoff der Schwefelblausäure oxydirt und zugleich in die Verbindung eintritt. Ein dritter Theil endlich wird vollständig oxydirt zu Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. Dafs bei diesen Zersetzungen Stickoxydgas gebildet wird, ist klar.

Die Untersuchung dieser durch Einwirkung von Chlor und Salpetersäure auf Schwefelcyankalium erhaltenen Körper ist mit den gröfsten Schwierigkeiten verknüpft. Da dieselben in allen Auflösungsmitteln unlöslich sind, so hat man keine Sicherheit, ob ein solcher Körper ein einfacher oder ein Gemenge ist. Dafs sich aber bei diesen Zersetzungen mehrere bilden können, ist leicht einzusehen, wenn man bedenkt, dafs alle diese Körper, sobald sie sich einmal gebildet haben, bei obigen Versuchen einer beständigen Einwirkung von Chlor und Salpetersäure unter-

worfen sind, wodurch sie immer mehr und mehr verändert werden, bis sie zuletzt ganz verschwinden, und wie Liebig gefunden hat, in Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak zerlegt werden.

Was ihre rationelle Zusammensetzung betrifft, so will ich jetzt noch keine Ansicht darüber aufstellen, indem ich auf diese Körper in einer zweiten Abhandlung, in welcher ich auch die Zersetzungsprodukte der Ueberschwefelblausäure durch Chlor näher betrachten werde, zurückkomme.

Verhalten der wasserfreien Schwefelcyanverbindungen zu trockenem Chlorgas.

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Liebig (Pogg. Annal. 1829. St. 4. S. 541.) entsteht beim Schmelzen von wasserfreiem Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas, ausser Chlorschwefel und Chlorcyan, ein flüchtiger, gelbrother Körper, der nach einer nochmaligen Behandlung mit Chlor, bei der Analyse beinahe dieselbe Menge Schwefel, wie der durch Chlor auf nassem Wege erhaltene, lieferte. Der nämliche Körper wurde, ebenfalls in geringer Menge, beim Behandeln von Schwefelcyansilber mit Chlorgas erhalten. Dieser gelbrothe Körper ist, da er nur in geringer Menge erhalten wurde, wahrscheinlich kein wesentliches Zersetzungsprodukt und da das Schwefelcyanalkalium *),

---

*) Nach einer späteren Arbeit (diese Annalen Bd. X. S. 6.) bleibt beim Erhitzen von Schwefelcyanalkalium in trockenem Chlorgas, ein hellgelber, schwefelfreier oder sehr wenig schwefelhaltiger Körper, dem Volumen nach, in großer Menge zurück, der sich leicht in Alkalien und Salpetersäure löst und anhaltend mit letzterer gekocht, in Cyansäure übergeht. Wenn man voraussetzt, daß das Chlor Salzsäurehaltig war, so muß dieser Körper dieselbe Beschaffenheit und Zusammensetzung haben, wie das Produkt der Zersetzung der Ueberschwefelblausäure durch den Einfluß der Hitze allein, oder unter der Mitwirkung von Chlorgas. Eine Probe sehr reiner Ueberschwefelblausäure, die ich der Güte des Hrn. Dr. Völkcler verdanke, gab mir Gelegenheit, einige Versuche darüber anzustellen. Einer Tum-

so wie das Chlor im wasserfreien Zustande angewandt wurden, so läßt sich seine Bildung nicht anders erklären, als dafs das

peratur von 150° ausgesetzt, zerlegt sie sich vollständig in reinen farblosen Schwefelkohlenstoff, welcher begleitet ist von Schwefelwasserstoffgas und in einen Rückstand, aus dem bei dem Siedpunkt des Schwefels, Schwefel abdestillirt. Es bleibt eine schwefelfreie, poröse, graugelbe Substanz, die sich in Alkalien vollständig löst, und beim Zusatz von *Essigsäure* einen weissen gelatinösen Niederschlag in Menge fallen läßt; diese Substanz ist in Salpetersäure löslich, die Säure kann damit zur Trockne abgedampft werden ohne Veränderung. Es ist hiernach die von L. Gmelin entdeckte Mellonwasserstoffsäure, deren Bildung sich leicht erklärt.

Ich habe zuletzt gefunden, dafs Mellon, was durch Glühen von dem sogenannten Schwefelcyan dargestellt worden war, an kalte Kalilauge eine große Menge Mellonwasserstoffsäure abgiebt: löst man dieses rohe Mellon durch anhaltendes Kochen in starker Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält ein leicht lösliches Kalisalz in schönen alkalisch reagirenden Krystallen, die in concentrirter Lösung mit *Essigsäure* oder schwacher Salpetersäure versetzt, in ein schwerlösliches schuppig krystallisirendes saures Salz übergangen, über welches ich vor mehreren Jahren eine weitläufige Untersuchung anfang, die aber durch andere Arbeiten unterbrochen wurde. Dieses Salz scheint direct aus Mellon und aus Mellonwasserstoffsäure durch den Einfluß des Kalihydrats gebildet zu werden. Um die erhaltenen Resultate nicht verloren gehen zu lassen, will ich sie hier in der Form eines Journalauszuges geben. Das erwähnte Kalisalz giebt mit saurem salpetersauren Silberoxyd versetzt, einen weissen dicken käsigen Niederschlag, der sich mit verdünnter Salpetersäure kochen läßt, ohne sich darin bemerkbar zu lösen.

In vier Bestimmungen wurden aus 100 Theilen dieses Silbersalzes erhalten 58,4 — 58,8 — 58,3 — 58,5 metallisches Silber. In drei Verbrennungen mit Kupferoxyd erhielt man für 100 Theile 48,83 — 48,88 — 49,06 Kohlensäure und 3,7 — 4,1 — 4,0 Wasser, so dafs das Salz im Mittel enthält:

Kohlenstoff	13,5	—	13,60
Wasserstoff (?)	0,15	—	0,16
Stickstoff u. Sauerstoff			
Silber	58,5	—	58,5 (C : Ag = 4 : 1)

In einigen Stickstoffbestimmungen nach dem qualitativen Verfahren wurde N : C O₂ erhalten, im Volumverhältnifs wie 10 : 16, also nahe wie im Mellon. Die Formel des Silbersalzes ist hiernach (den Was-

Chlor noch eine geringe Menge Salzsäure enthielt, durch deren Einwirkung auf Schwefelcyankalium Schwefelblausäure und durch deren Zersetzung der gelbe Körper gebildet wurde.

Ich habe getrocknetes Schwefelcyan Silber in einem Strom Chlorgas behandelt, das zuvor durch Wasser, dann, um jede Spur von Salzsäure zu entfernen, durch ein Rohr mit Chlorkalk und zuletzt durch ein Rohr mit Chlorcalcium geleitet wurde, und erhielt dabei nur Chlorschwefel und Chlorcyan. Dasselbe Resultat hat auch Liebig beim Schwefelcyanblei erhalten.

Die wasserfreien Schwefelcyanverbindungen werden durch Chlor wahrscheinlich so zersetzt, daß ihnen zuerst der Schwefel entzogen wird, und eine Cyanverbindung übrig bleibt, die durch

---

erstoff nicht gerechnet, da er weniger wie $\frac{1}{2}$ Atom auf At. Silber beträgt) $C_4 N_3 O + Ag O$.

Wird das Kalisalz in der Wärme in verdünnter Salpetersäure gelöst, so erhält man beim Erkalten kalifreie, glänzende Nadeln, welche durch neue Krystallisationen gereinigt, folgende Resultate in der Analyse gaben.

	erste Krystallisation:	zweiter:	zum drittenmale krystallisirt.
Kohlenstoff	32,303	— 32,30	— 30,76
Stickstoff	48,000	— 48,00	— 46,30
Wasserstoff	1,570	— 1,86	— 2,00
Sauerstoff	18,127	— 17,84	— 21,04

Ich habe diese Säure lange für Mellonsäure gehalten, bis ich bemerkte, daß sie beim Unkrystallisiren in Salpetersäure zerlegt wird in Ammoniak und wahrscheinlich in Cyanursäure. Die Analyse der Säure entspricht nahe der Formel $C_4 N_3 O_2 + 2 aq.$, wonach man sie als eine Doppelverbindung von Mellonsäure mit Cyanursäure ansehen kann:

Die vollkommene Festsetzung der Constitution scheiterte damals in der Schwierigkeit, übereinstimmende Resultate in der Bestimmung des Stickstoffs zu bekommen. Die Verbindungen sind übrigens ganz interessant und ihre Untersuchung verdient wieder aufgenommen zu werden

J. L.

einen Ueberschufs von Chlor in eine Chlorverbindung und Chlorcyan zerlegt wird. Dann ist die Zersetzung dieselbe, wie bei Gegenwart von Wasser.

Einige allgemeine Betrachtungen über die rationelle Zusammensetzung der Schwefelblausäure und Ueberschwefelblausäure.

Man nahm bisher an, dafs die Schwefelcyanverbindungen ein eigenes Radikal, das sogenannte Schwefelcyan enthielten, und betrachtete hiernach die Schwefelblausäure als eine Wasserstoffverbindung dieses Radikals. Diese von Berzelius aufgestellte Ansicht erhielt eine grofse Stütze, als man das Radikal wirklich isolirt zu haben glaubte. In seinem Handbuch Bd. II. S. 234. bemerkt Berzelius, „dafs man die Schwefelcyanverbindungen als Schwefelsalze betrachten könne, in denen die Hälfte vom Schwefel mit dem Metalle eine Schwefelbasis bildet. Wenn man sich den Sauerstoff in einem cyansauern Salze durch eine entsprechende Menge Schwefel ersetzt denkt, erhält man ein Cyansulfidsalz, dessen Zusammensetzung identisch sey mit dem Schwefelcyanmetall. Nach dieser Ansicht bestünde die Schwefelcyanwasserstoffsäure gleich den sauren Verbindungen der Fluorwasserstoffsäure mit Fluorbor und Fluorkiesel aus Schwefelwasserstoff und einem Cyansulfür, was man bis jetzt noch nicht isolirt hat.“

„Allein mehrere Umstände sind dieser Ansicht entgegen und machen eine solche Anordnung der Elemente unwahrscheinlich.“ Die grofse Analogie der Schwefelblausäure mit dem Hydrat der Cyansäure wurde zuerst von Liebig hervorgehoben (diese Anlen: Ueber die Constitution der organischen Säuren Bd. XXVI. S. 113.), schon im Jahr 1834 veranlafste ihn die Gleichheit der Zusammensetzung des Harnstoffs mit dem Schwefelcyanammonium eine Untersuchung der Produkte vorzunehmen, welche durch die Einwirkung der Wärme daraus gebildet werden.

Betrachtet man in der That das Verhalten der Schwefel-

cyanverbindungen, so findet man die größte Aehnlichkeit zwischen diesen und den cyansäuren Verbindungen. Die Schwefelcyanverbindungen bilden sich auf dieselbe Weise, wie die cyansäuren Salze. Wie sich Cyankalium, wenn es in der Hitze mit Sauerstoff in Berührung kommt, in cyansäures Kali verwandelt, ebenso entsteht aus dem Cyankalium, wenn es auf dieselbe Weise mit Schwefel in Berührung kommt, Schwefelcyankalium. Die Schwefelblausäure zeigt ihrerseits eine große Analogie mit der Cyansäure. Sie kann ebenso wenig, wie diese, in ihrem concentrirten Zustande bestehen, sie zersetzt sich wie diese, die Zersetzungsprodukte sind aber bei beiden verschieden. Es verdiente in dieser Hinsicht untersucht zu werden, ob sich die Cyansäure nicht auch unter gewissen Umständen in eine höhere Sauerstoffverbindung und in Blausäure umwandeln könnte. Sie hat die nämliche Anzahl einfacher Atome wie die Schwefelblausäure. Die Formel der Schwefelblausäure ist $C_2 N_2 H_2 S_2$, die der Cyansäure $C_2 N_2 H_2 O_2$. Beide sind ganz gleich bis auf die letzten Glieder. In der einen sind 2 Atome Sauerstoff, in der andern 2 Atome Schwefel.

Die Cyansäure wird durch Säuren unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt. Die Schwefelblausäure auf dieselbe Weise behandelt, zersetzt sich einmal in Kohlensäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, das andermal in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Schwefelblausäure muß sich demnach unter Mitwirkung einer Schwefelverbindung, die dem Wasser analog zusammengesetzt ist, in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak umwandeln $C_2 N_2 H_2 S_2 + S_2 H_4 = C_2 S_4 + N_2 H_6$. Der Schwefelkohlenstoff steht daher in derselben Beziehung zur Schwefelblausäure, wie die Kohlensäure zur Cyansäure, und gleichwie die Kohlensäure sehr häufig als Zersetzungsprodukt der Verbindungen der Cyansäure auftritt, so findet dasselbe hinsichtlich des Schwefelkohlenstoffs bei den Schwefelcyanverbindungen statt.

Die Umsetzung der Schwefelblausäure in Ueberschwefelblausäure, und umgekehrt die Zersetzung der Ueberschwefelblausäure in Schwefel und Schwefelblausäure läßt sich nur schwierig erklären, wenn man in jeder derselben ein eigenes Radikal annehmen wollte. Betrachtet man dagegen dieselben als verschiedene Schwefelungsstufen eines und desselben Radikals, nämlich des Cyans, so sind diese Zersetzungen ähnlich denen gewisser Sauerstoffverbindungen.

Das Verhalten der Schwefelcyanverbindungen zu Chlor bei Gegenwart von Wasser ist besonders geeignet, uns über ihre rationelle Zusammensetzung Aufschluß zu geben. Wäre das Schwefelcyankalium eine Verbindung eines Radikals $C_2 N_2 S_2$ mit Kalium, so müßte bei der Zersetzung mit Chlor sich Chlorkalium bilden, und das Radikal abgeschieden werden. Wir finden aber unter den zahlreichen Zersetzungsprodukten keinen Körper, der eine solche Zusammensetzung zeigte. Man könnte nun sagen, das Radikal werde, sobald es abgeschieden, durch das Chlor wieder zersetzt in Cyan, Schwefelsäure und Salzsäure. Eine solche Zersetzung kann aber auf keinen Fall stattfinden, so lange noch Schwefelcyankalium unzersetzt vorhanden ist, ebenso wenig als sich Chlorjod oder statt dessen Jodsäure und Salzsäure beim Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Jodkalium bildet, ehe das Jodkalium vollständig durch das Chlor zerlegt ist. Die Bildung der Schwefelsäure, Blausäure und Schwefelblausäure, die man bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelcyankalium schon im Anfange des Versuches bemerkt, läßt sich nach dieser Ansicht nicht erklären *). Nehmen wir dagegen an, das Schwe-

---

*) Die Erklärung der Bildung der durch die Einwirkung des Chlors entstehenden Produkte ist ganz unabhängig von der Vorstellung, die wir uns über die Constitution eines Körpers machen. Wir haben einen Körper $C_2 N_2 S_2 K$, der durch den Einfluß von Chlor und Wasser gewisse Zersetzungsprodukte liefert und es ist zur Erklärung ihrer Bildung ganz gleichgültig, ob man sich die Verbindung in der

felcyankalium sey analog zusammengesetzt, wie das cyansaure Kali, also eine Verbindung einer electronegativen und electropositiven Schwefelverbindung ($C_2 N_2 S + H_2 S$), so lassen sich alle Zersetzungserscheinungen, die das Schwefelcyankalium mit Chlor darbietet, nicht allein erklären, sondern sind sogar eine nothwendige Folge. Wie z. B. das chloresaurer Kali in der Hitze nicht allein den Sauerstoff der Säure, sondern auch den der Basis abgibt, und sich in Chlorkalium verwandelt; oder das schwefelsaure Kali, wenn man es in einen Strom Wasserstoff glüht, seinen ganzen Sauerstoffgehalt verliert und sich in Schwefelkalium verwandelt, so muß auch das Schwefelcyankalium bei Behandlung mit Chlor sich unter Abtretung seines Schwefels an dasselbe in Cyankalium verwandeln; da im Allgemeinen das Chlor gegen Schwefelverbindungen sich ähnlich verhält, wie der Wasserstoff gegen Sauerstoffverbindungen *).

Form $C_2 N_2 S + SK$ oder $C_2 N_2 S_2 + K$ denkt. Es verhält sich mit diesen Erklärungen genau so, wie mit der Ansicht, daß die Schwefelblausäure fertig gebildeten Schwefelwasserstoff enthält; sie erklärt nämlich durchaus nicht, wie es geschieht, daß diese Säure mit 2 At. Wasser sich umsetzen kann in Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Ammoniak. Thatsachen erklären allein, unsere Ansichten erklären nichts, die Theorie ist nur der Faden, der die Thatsachen verknüpft, sie ist es, die uns ihren Zusammenhang untereinander und mit andern zeigt.

J. L.

- *) Wenn für die Nichtexistenz des Schwefelcyans $Cy_2 S_2$ als Argument seine Nichtdarstellbarkeit gebraucht wird, so versteht es sich von selbst, daß dieses Argument für jede andere Meinung, in gleichen Fällen einen gleichen Werth hat, und wenn man mithin annimmt die Schwefelblausäure sey eine Verbindung von Cyansulfür mit Schwefelwasserstoff und man nicht im Stande ist, Cyansulfür darzustellen, so fehlt dieser Ansicht in diesem Sinne eine Hauptstütze. Selbst wenn es auch gelänge, das Schwefelcyan $Cy_2 S_2$ rein darzustellen (und es ist eine große Frage, ob es nicht in dem gelben Körper, den man mit Chlor auf nassem Wege erhält, gemengt oder in Verbindung mit einem andern enthalten ist), so würde dieß meines Erachtens, immer diese Frage noch nicht entscheiden. Wir erhalten z. B. wenn wir Schwefelkohlenstoff zu einer Auflösung von Schwe-

Die Schwefelcyanverbindungen besitzen aber eine Eigenschaft, von der man annahm, dafs sie mit dieser Theorie nicht

---

felkalium bringen, eine Verbindung, die wir uns aus beiden zusammengesetzt denken können. Aus diesem Salze stellen wir eine Säure dar, welche die Elemente von Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff enthält. Ist nun dieser Schwefelwasserstoff als solcher in dieser Verbindung? Diese Frage kann durch das Verhalten der Salze nicht entschieden werden, denn die Blei- und Silberverbindung dieser Säure werden durch lösliche Schwefelmetalle, so wie durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Dasselbe gilt z. B. für das Mercaptan. Dieser Körper bildet in der Kälte mit Schwefelwasserstoff gesättigt, eine krystallinische weisse feste Substanz, die bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelwasserstoff verliert, Blei und Silbersalze schwärzt; es ist eine Verbindung von Schwefelwasserstoff mit Mercaptan, allein das letztere enthält keinen Schwefelwasserstoff, es enthält eine gewisse Menge durch Metalle vertretbaren Wasserstoff. Ueber diese Thatsache hinaus wissen wir von seiner Constitution nichts. Wir lassen das Wasser in vielen seiner Verbindungen bald die Rolle einer Säure, bald die einer Basis spielen, allein dies sind nichts weiter als gemachte Vorstellungen. Die Lösung dieser Frage hängt von einer Uebereinkunft ab. Nehmen wir an, das Kali in dem schwefelsauren Kali, sey als Kali darin enthalten, so existirt als nothwendige Folgerung ein Schwefelsäurehydrat. Wenn wir uns aber das schwefelsaure Kali aus Kalium und einem zusammengesetzten Körper SO_2 denken, so ist die Schwefelsäure eine Wasserstoffverbindung, deren Wasserstoff durch Aequivalente von Metallen vertretbar ist. Wie kann man sich aber das Kalium in dem schwefelsauren Kali als Kalium denken? Dies ist ein sehr gewöhnlicher Einwurf gegen diese Ansicht. Allein sie setzt voraus, dafs das Kalium darin nicht nur mit einem, sondern mit 4 Atomen Sauerstoff und noch obendrein mit einem Atom Schwefel verbunden ist; man denkt sich das Kalium darin in einer ähnlichen Form, wie im Kaliumoxyd, in dem es ja auch als Kalium gedacht wird.

So ist denn die Schwefelblausäure eine Wasserstoffverbindung, in welcher der Wasserstoff ersetzbar ist durch Metalle. Manche von diesen Metallen, wie die der Erden und Alkalien, können in diesen Verbindungen nicht ersetzt werden durch Wasserstoff, das zusammengesetzte Radikal kann darin nicht vertreten werden durch Schwefel, allein andere, wie die Quecksilber- und Silberverbindung werden durch Schwefelwasserstoff zersetzt, indem der Wasserstoff an die Stelle des Metalls tritt. Wäre Quecksilber und Silber für sich im Stande, den Wasserstoff der Wasserstoffverbindung abzuscheiden und zu ver-

übereinstimme. Diese ist die Zersetzbarkeit der metallischen Schwefelcyanverbindungen durch Schwefelwasserstoff in Schwefelblausäure und ein Schwefelmetall, indem die in der unorganischen Chemie betrachteten Schwefelsalze eine solche Zersetzbarkeit nicht zeigen. Dieses verschiedene Verhalten läßt sich aber sehr leicht erklären. Man betrachtete bisher den Schwefelwasserstoff als einen Körper, der sich gegen andre Schwefelverbindungen ausschliesslich wie eine Säure verhalte. Untersucht man aber das Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen die Schwefelverbindungen genauer, so findet man, daß es gegen dieselben manchmal die Rolle einer Säure, manchmal die einer Basis übernimmt, daß es sich gegen dieselben ähnlich wie das Wasser gegen die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verhält. Der Schwefelwasserstoff verbindet sich nur mit den Schwefelverbindungen derjenigen Metalle, deren Oxyde mit Wasser eine sehr beständige Verbindung eingehen. Wir kennen sogar Verbindungen von Oxyden mit Wasser, wo wir keine entsprechende Sulfhydrate haben; z. B. beim Blei und Kupfer. Wenn daher der Schwefelwasserstoff mit diesen Schwefelmetallen keine Verbindung eingeht, so können wir daraus schliessen, daß sie in ihren electrochemischen Eigenschaften einander sehr nahe stehen. In der Schwefelblausäure und dem Mercaptan ist der Schwefelwas-

---

treten, so würde diese Zersetzung nicht erfolgen. Es ist, wenn man will, der Schwefel des Schwefelwasserstoffs, welcher das schwefelhaltige schwächere Radikal austreibt und ersetzt.

Es giebt freilich Oxyde, die man auch Säuren nennt, welche dem Anschein nach mit den Metalloxyden ähnliche Verbindungen bilden, wie die Säuren, welche Wasserstoff enthalten, der durch Metalle vertreten werden kann. Die Chromsäure ist ein solches Oxyd, auch die Kohlensäure und Kieselsäure, allein bekanntlich vereinigen sich diese Oxyde mit andern Oxyden in vielen Verhältnissen (in allen möglichen Verhältnissen höchst wahrscheinlich) und keine dieser Verbindungen ist, wie wir sehen, neutral. Ueber diese Beziehungen verweise ich auf meine Abhandlung über die Constitution der organischen Säuren (diese Annalen Bd. XXVI. S. 113.).

J. L.

serstoff als electropositives Glied enthalten, und spielt hier die Rolle einer Basis, wie z. B. das Schwefelquecksilber im Schwefelcyanquecksilber.

Gleichwie nun das Wasser, wenn es als Basis auftritt, viele Metallsalze, deren Oxyde schwache Basen sind, z. B. die Quecksilbersalze zersetzt, so kann auch der Schwefelwasserstoff, wenn er als Basis auftritt, die metallischen Schwefelcyanverbindungen zersetzen, einige mehr oder weniger. Das Schwefelcyanblei wird nur wenig zersetzt, während das Schwefelcyanquecksilber nach den Beobachtungen von Wöhler sehr leicht und vollständig zerlegt wird. Nach der aufgestellten Theorie könnte eine solche Zersetzung durch Schwefelwasserstoff nicht vollständig seyn. Da aber die Schwefelblausäure in der Wärme flüchtig ist, so erklärt sich die vollständige Zersetzung leicht. Betrachten wir dagegen ein anderes Schwefelsalz, z. B. das Kaliumsulfarseniat, welches folgende Zusammensetzung hat: $\text{As}_2 \text{S}_5 + \text{K S}$. Das unlösliche Schwefelmetall, welches durch irgend eine Zersetzung abgeschieden werden könnte, ist das Schwefelarsenik, dieses ist aber als electronegatives Element darin enthalten. Wenn nun durch Schwefelwasserstoff dasselbe nicht abgeschieden wird, so schliessen wir ganz einfach *), dafs das Schwefelarsenik ein stärkeres Sulfid ist, wie der Schwefelwasserstoff.

Aus allen diesen Betrachtungen geht hervor, dafs die Schwefelblausäure und Uberschwefelblausäure Sulfosäuren sind, und dafs sie die oben angegebene rationelle Zusammensetzung haben.

---

*) Dafs in dieser Verbindung das Kalium nicht vertreten wird durch Wasserstoff.