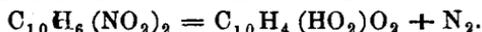


seine Bildung ganz zu vermeiden, so werden wir noch mehrere darauf hinielende Versuche machen.

Wendet man bei der Darstellung unseres Farbstoffes kein Zink an, sondern lässt nur Schwefelsäure allein auf das Dinitronaphtalin wirken, so erzielt man dieselben Resultate. Persoz giebt an, dass die Reactions-Temperatur in diesem Falle viel höher liegt. Durch unsere Versuche konstairten wir, dass diese Erhöhung nicht nothwendig ist. Bei 200° vollzieht sich die Reaction eben so gut; allerdings ist dann die Zeit bis zur völligen Umwandlung etwa das Dreifache der bei dem gewöhnlichen Prozess angewendeten. Das so erhaltene Naphtazarin enthielt weniger von dem oben erwähnten schwarzen Körper.

Bei Vergleichung dieser beiden Operationen hatten wir Gelegenheit, noch eine andere Bemerkung zu machen. Effectuirt sich die Reaction bei Gegenwart von Zink, so entweicht schweflige Säure, was man nach derselben, wenn die Schwefelsäuredämpfe nachgelassen haben, sehr gut erkennen kann. Bei Weglassung des Zinkes ist dies nicht der Fall. Es scheint also, als ob der Sauerstoff der beiden Nitrogruppen geradeauf nöthig wäre, um das Naphtazarin zu bilden; wird daher, wie hier durch das Zink Sauerstoff entzogen, so muss ihn die Schwefelsäure liefern, welche dann, durch diese hohe Temperatur begünstigt in schweflige Säure übergeht. Der Stickstoff müsste dann frei als Gas entweichen nach der Formel:



Und in der That, während der ganzen Operation, sowohl mit als ohne Zink, sieht man fortwährend Gas in kleinen Bläschen entweichen, welches möglicherweise Stickstoff ist. Untersalpetersäure oder Stickoxyd gab sich niemals zu erkennen.

Vielleicht wird es möglich sein, nächstens einen direkten Beweis für diese Anschauung in der qualitativen Bestimmung des Stickstoffs zu geben. Bei derselben Gelegenheit werden wir auch Mittheilungen über den von  $\beta$ -Dinitronaphtalin abstammenden Farbstoff machen, den wir mittlerweile erhalten haben.

Chem. Laboratorium d. polytechn. Schule zu Lissabon,  
9. März 1871.

### 81. A. Bannow: Ueber isomeres Kaliumcyanat.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium LXXII; vorgetr. vom Verf.)

Die in No. 4 dieser Berichte IV. enthaltene Mittheilung über die Entstehung der Isosulfocycansäure aus Persulfocycansäure und Kaliumhydrat veranlasst mich, einige in ganz analoger Weise mit dem Para-

cyan angestellte Versuche zu erwähnen, deren Veröffentlichung ich wegen ihrer Unvollständigkeit sonst noch hinausgeschoben hätte.

Bereits vor zwei Jahren habe ich aus dem Paracyan durch Einwirkung von Kaliumhydrat ein in schönen langen Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, dessen Zusammensetzung sich aus folgenden Analysen ergab:

	I.	II.	Berechnet für KCNO
C	14,93	—	14,8
N	17,65	—	17,26
K	47,0	48,4	48,2
O	—	—	19,72.

Allein trotz der gleichen Zusammensetzung und der grössten Uebereinstimmung in fast allen Eigenschaften, hielt ich von Anfang an dies Salz für verschieden von dem gewöhnlichen Kaliumcyanat, besonders da die abweichende Krystallisation sich in dem Maasse constant erwies, dass sie als Trennungsmethode bei einem Gemische beider Salze angewendet werden konnte. Ein solches Gemeuge entsteht u. A. beim Schmelzen von Paracyan mit Cyankalium unter Luftzutritt.

Das neue Salz scheint sich vorzugsweise in Processen zu bilden, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können. Man erhält es daher auch, gemengt mit Chlorkalium, beim Einleiten von Chlorcyan in starke wässerige Kalilauge.

Das auf die eine oder die andere Weise dargestellte Salz krystallisiert aus Alkohol in langen dünnen Nadeln, die sich wesentlich von den undeutlichen, an Salmiakkrystalle erinnernden Formen des auf gewöhnliche Weise gewonnenen Cyanats unterscheiden. In fast allen Reactionen dagegen, sowie in der leichten Zersetzbarkeit stimmt es völlig mit dem bekannten Cyanat überein. Es wurde bisher nur eine Reaction beobachtet, welche dem Cyanat abgeht. Behandelt man die Lösung des Salzes längere Zeit mit Alkali und fällt nach dem Neutralisiren mit Silbernitrat, so erhält man einen weissen lichtbeständigen Niederschlag, von dem folgende analytische Daten gewonnen wurden:

	I.	II.	III.	Berechnet für C <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Ag
C	13,92	13,71	13,84	13,79
N	24,2	23,6	—	24,14
Ag	61,88	61,99	61,71	62,07.

Seine Bildung wäre vielleicht nach folgendem Schema zu erklären:



und man hätte ihn als die Silberverbindung der Substanz  $\begin{matrix} \text{CN} \\ | \\ \text{CN} \\ | \\ \text{NH} \end{matrix}$  aufzufassen.

Obwohl es nun durchaus nicht an Versuchen gefehlt hat, um die Identität oder Isomerie beider Körper festzustellen, so sind bisher ent-

scheidende Resultate in keiner Weise erlangt worden. Es ist vor allem die Trennung von den andern bei allen obigen Reactionen gebildeten Salzen wegen der Unbeständigkeit des Körpers eine äusserst mühsame Operation, wodurch die Gewinnung irgendwie grösserer Mengen sehr erschwert wird. Ferner scheiterten viele Versuche, welche die Feststellung eines Unterschiedes bezweckten, an dem Umstande, dass häufig Derivate der gewöhnlichen Cyansäure erhalten wurden. So liess sich z. B. der aus dem Silbersalze mit Jodäthyl dargestellte Aether in der Kälte nicht von dem Jodsilber trennen, während beim Erhitzen lediglich gewöhnliches Aethylcyanat resultirte. Diese Umlagerung schliesst sich in bemerkenswerther Weise der von Hrn. Prof. Hofmann \*) beobachteten Umsetzung des Methylisocyanurats  $(\text{CN})_3 \cdot (\text{OCH}_3)_3$  in das gewöhnliche Cyanurat  $(\text{CO})_3 (\text{NCH}_3)_3$  an, welche letztere Reaction den grossen Vortheil bot, dass beide Körper durch ihren verschiedenen Schmelzpunkt, sowie durch ihre abweichende Zersetzung mit Kaliumhydrat scharf unterschieden werden konnten.

Ogleich bei den Kaliumsalzen die Umwandlung durch die Wärme allein nie wahrgenommen wurde, so findet dieselbe unter andern Bedingungen doch wirklich statt. Im letzten Sommer beobachtete Hr. Dr. Melms im hiesigen Laboratorium diesen Uebergang, als er behufs einer andern Untersuchung Jodcyan mit Kaliumcyanat erhitzte. Während das Jodcyan unzersetzt geblieben war, hatte sich das Kaliumcyanat vollständig in das neue Salz umgelagert. Ich habe die Reaction mit demselben Erfolge wiederholt und gefunden, dass schon eine kleine Menge Jodcyan zu dieser Metamorphose hinreicht.

Für den Fall nun, dass es wirklich gelingt, die Isomerie dieser beiden so ähnlichen Körper zu beweisen, würde man aus der Entstehungsweise des neuen Salzes mittelst Chlorcyan schliessen, dass man es mit der wahren Hydroxyilverbindung des Cyans,  $(\text{CN})\text{OH}$  zu thun habe, während sich für das gewöhnliche Cyanat die aus den meisten seiner Zersetzungen herzuleitende Construction  $(\text{CO})\text{NH}$  bestätigte. Es ist jedoch aus dem oben Gesagten leicht ersichtlich, dass die Arbeit namhafte Schwierigkeiten bietet, welche zumal durch die grosse Unbeständigkeit dieser sämtlichen Körper bedingt sind. Nichtsdestoweniger hoffe ich, diese Frage in nächster Zeit endgültig zum Abschluss zu bringen, was um so mehr geboten scheint, als in der Auffindung der analogen beständigeren Schwefelverbindung eine weitere Stütze für die Existenz des Kaliumisocyanats gegeben ist.

\*) Diese Berichte III. S. 269.