

A Reservoir für verdünnte Schwefelsäure, *B* Entwicklungsgefäß mit Schwefeleisen gefüllt, *C* Hahn, durch dessen Oeffnen resp. Schliessen die Säure in *B* eintritt resp. zurücktritt, *D* geschlossene Zersetzungsapparate für Kupferjodür, von denen man zweckmässig mehrere verbindet, um Verluste an Schwefelwasserstoff zu vermeiden, *E* Kurbel mit Schaufeln zum Umrühren der Flüssigkeit; den bei *F* ausströmenden Schwefelwasserstoff (bei Verbindung einer genügenden Anzahl Zersetzungsapparate wird derselbe vollständig absorbiert) dürfte man zweckmässig in den Fabrikschornstein leiten.

Die Vortheile dieser Darstellungsweise sind folgende: Es lassen sich in kurzer Zeit grosse Quantitäten Jodkalium darstellen, Verluste gänzlich vermeiden, und die Darstellungskosten werden durch die Nebenprodukte gedeckt. Der von der Schwefelwasserstoff-Entwicklung resultirende sehr reine Eisenvitriol deckt die Auslagen für Säure und Schwefeleisen, der durch Rösten des Schwefelkupfers erhaltene Kupfervitriol deckt ferner die Auslagen für kohlen-saures Kali, Arbeitslohn und Feuerungsmaterial.

Es erübrigt noch auf die Nothwendigkeit hinzuweisen, die Lösung der Jodwasserstoffsäure sofort nach dem Klären vom Schwefelkupfer zu trennen, da beim längeren Stehenbleiben die Lösung durch Oxydation des Schwefelkupfers kupferhaltig wird; lässt sich die Trennung aus einem oder dem anderen Grunde nicht gleich nach dem Absetzen des Schwefelkupfers bewerkstelligen, so darf die Zerstörung des überschüssigen Schwefelwasserstoff erst nach der Trennung geschehen, es dürfte überhaupt gerathen sein, die Zersetzung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs immer nach der Trennung in separirten Behältern z. B. den Abdampf-Pfannen, in denen auch die Neutralisation mit kohlen-saurem Kali geschehen kann, vorzunehmen.

228. R. Wippermann: Ueber Tricyanwasserstoff, eine der Blausäure polymere Verbindung.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 3. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Für viele Verbindungen des Cyans sind im Laufe der Zeit meist durch einen glücklichen Zufall polymere Modificationen aufgefunden worden. In neuerer Zeit hat ein ebenso glücklicher Zufall im hiesigen chemischen Institut auch eine polymere Modification des Cyanwasserstoffs auffinden lassen, was bisher den direct zu diesem Zweck ange-stellten Versuchen bekanntlich nicht hatte gelingen wollen. Wie O. Lange in diesen Berichten¹⁾ mitgetheilt hat, ist diese neue Ver-

¹⁾ Diese Berichte VI, 99. Irrthümlich ist angegeben, die Untersuchung sei 1871 ausgeführt, anstatt 1872.

bindung beobachtet, als von ihm ursprünglich zu anderem Zwecke Cyanwasserstoff und Epichlorhydrin in zugeschmolzenen Röhren zusammenggebracht wurden. Da Hr. Lange an der weiteren Untersuchung dieser Verbindung verhindert war, so ist durch Hrn. Prof. Carius dieselbe mir übertragen worden. Wie die meisten Cyanverbindungen auf einfache Weise, durch Erwärmen oder nur durch Gegenwart eines fremden Reagens, in isomere Verbindungen höheren Molekulargewichts überzuführen sind, so ist dies auch bei dem Cyanwasserstoff der Fall. Die Umwandlung in die polymere Modification scheint immer da zu erfolgen, wo sich Blausäure, wie man sich bisher auszudrücken pflegte, freiwillig zersetzt. Dazu ist, wie bekannt, die Abwesenheit selbst kleiner Mengen freier stärkerer Säuren erforderlich; durch die Gegenwart alkalischer Substanzen wird die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur sehr befördert. Das bei den ursprünglichen Versuchen von Lange angewendete Epichlorhydrin bewirkt dieselbe Zersetzung der Blausäure in Folge seiner Eigenschaft, sich mit manchen Säuren, z. B. Chlorwasserstoff, direct zu vereinigen, so dass auch Epichlorhydrin zur Neutralisation solcher Säuren dienen kann. Andere Chloride, welche diese Eigenschaft nicht theilen, wie Dichlorhydrin, Acetochlorhydrin, bewirken die Zersetzung des Cyanwasserstoffs nicht. Soll wasserfreie oder concentrirte Blausäure dieser Reaction unterworfen werden, so ist es nothwendig, starkwandige Gefässe anzuwenden, da schwächere selbst in gleichmässiger, niederer Temperatur leicht unter heftiger Explosion zertrümmert werden. Es deutet diese Erscheinung auf eine beträchtliche Wärmeentwicklung beim Vorgang der Reaction. Nach den bis jetzt gemachten Erfahrungen bietet die Anwendung der wasserfreien Blausäure zur Darstellung der polymeren Verbindung keinen Vortheil vor der einer wässrigen Lösung. Ist eine solche eine Woche hindurch in Berührung mit alkalischen Lösungen aufbewahrt, so ist immer ein Theil des Cyanwasserstoffs in die polymere Modification übergegangen; einerlei ist, ob man die alkalische Reaction durch die Cyanverbindungen, die kohlen-sauren Salze oder Hydroxyde des Kaliums, Natriums oder Ammoniaks veranlasst hat. Gleichzeitig entsteht immer reichlich die als Azulmsäure bezeichnete braune, humusartige Substanz, und wahrscheinlich auch noch die andern von Gautier¹⁾ als Produkte jener Zersetzung aufgezählten, nicht untersuchten Körper. Angedeutet sei hier noch, dass aus dem Verhalten der polymereu Verbindung hervorzugehen scheint, dass sie eigentlich das erste und einzigste Produkt der Umwandlung von Cyanwasserstoff ist, und das erst durch ihre Zersetzung die Azulmsäure und die übrigen Körper entstehen.

Aus der ganzen Masse der entstandenen Produkte lässt sich die

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. IV, 17, 160.

gebildete, dem Cyanwasserstoff polymere Verbindung, durch vielfach wiederholtes Ausziehen mit Aether isoliren. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des Aethers krystallisirt die Substanz als strahlblättrige Masse aus. Bei Anwendung einer etwa 15 procentigen Blausäurelösung werden 3 bis 3.5 des in der Lösung vorhandenen Cyanwasserstoffs als polymere Verbindung gewonnen. Das stets braune Rohprodukt kann durch Auflösen in siedendem Wasser und Filtriren der Lösung durch Thierkohle gereinigt werden. Beim Abkühlen des Filtrats in Eiswasser krystallisirt die Substanz anfangs und in kleinen Mengen völlig farblos; grössere Mengen sind nicht ohne schwachgelbe Färbung zu erhalten.

Die procentische Zusammensetzung des krystallisirten Körpers ist die der Blausäure:

	Berechnet für CNH.	Mittel der Analysen.
C	44.44	45.12
H	3.70	4.51
N	51.85	51.55

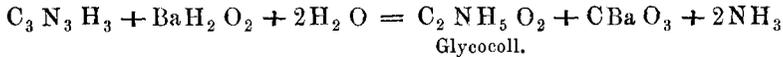
Schon O. Lange hatte durch langsame Krystallisation aus alkoholischer Lösung grössere Krystallbildungen erzielt. Die sehr einfachen Formen scheinen nach den noch nicht vollständigen Messungen, wie sie die Beschaffenheit der Krystalle bis jetzt nur zulies, dem triklinödrischen System anzugehören; fast durchgängig tritt die Combination $\infty P \cdot \infty P \cdot \infty P$ auf. Das Vorherrschende von ∞P bedingt häufig ein tafelfartiges Aussehen.

Die Bestimmung der Löslichkeit in Wasser ist durch Abdampfen einer wässerigen Lösung über Schwefelsäure im Vacuum und bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt worden. In Wasser von 24^o.0 lösen sich nach dem Mittel der Beobachtung 0.55 pCt.; in siedendem Wasser das 9 bis 10fache dieser Menge.

Beim allmäligen Erwärmen für sich beginnt schon bei 140^o eine Schwärzung der Substanz, welche bei 160^o bis 170^o schon sehr weit vorgeschritten ist. Beim schnellen Erhitzen im Röhrchen schmilzt die Masse bei ca. 180^o zu einer öligen Flüssigkeit, welche beim Erkalten wieder erstarrt; wenig über den Schmelzpunkt erhitzt findet ein explosionsartiges Verspritzen statt unter Ausstossen von Blausäuredampf während ein glänzend schwarzer, fester, brüchiger Rückstand bleibt.

Durch Wasser oder mit Schwefelsäure schwach angesäuertes Wasser wird die Substanz beim Erwärmen im Wasserbad auch im geschlossenen Rohr allmälig verändert. Die alsdann alkalisch reagirende Lösung enthält neben Ammoniak und Blausäure Spuren von Ameisensäure und als braune, in Kaliumhydroxyd lösliche Masse ist anscheinend dieselbe Substanz (Azulmsäure) abgeschieden, welche sich bei der Zersetzung des Cyanwasserstoffs bildet.

Durch die wässrige Lösung von Bariumhydroxyd oder Chlor- und Jodwasserstoff wird diese der Blausäure polymere Verbindung beim Erwärmen in gleicher Weise zerlegt. In beiden Fällen bilden sich unter Mitwirkung der Elemente von Wasser, Glycocoll, Kohlensäure und Ammoniak, welche sicher und als einzig bestimmbare Produkte nachgewiesen worden sind. Die Reactionen wurden soviel als möglich quantitativ verfolgt. Man wird zur Annahme eines dreifach so hohen Molekulargewichts für die polymere Verbindung geführt, als dem des Cyanwasserstoffs = $C_3 N_3 H_3$. Die Reactionen, welche die Lösungen von Bariumhydroxyd und Chlorwasserstoff bewirken, lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Zur Prüfung der Uebereinstimmung mit diesen Gleichungen sind die betreffenden Reactionen in Apparaten ausgeführt worden, welche die Bestimmung aller drei Produkte gestatteten. Bei Anwendung des Bariumhydroxydes wurde das sich gasförmig entwickelnde Ammoniak zur quantitativen Bestimmung in titrirter Schwefelsäure aufgefangen; das gebildete kohlensaure Barium zur Wägung auf einem Filter gesammelt. Aus dem Filtrat fällte Kohlensäure sämtliches Barium; die ganz bariumfreie Lösung lieferte beim Abdampfen das Glycocoll in schönen Krystallen. Die auf 100 Theile der Substanz gefundenen Mengen der Reactionsprodukte im Vergleich zu den durch obige Gleichungen geforderten, sind:

	Theorie.	Mittel der Versuche.
CO ₂	54.32	42.62
NH ₃	41.97	37.61
Glycocoll	92.59	72.94

In das kohlensaure Barium gingen verhältnissmässig beträchtliche Mengen unbestimmbarer organischer Substanz (humusartige Körper) ein.

Bei Einwirkung von Chlor- oder Jodwasserstoff auf die Substanz tritt die Kohlensäure gasförmig auf. Sie wurde zur quantitativen Bestimmung in Bariumhydroxydlösung geleitet und die Menge des gebildeten kohlensauren Bariums durch Wägung ermittelt. Aus dem im Apparat verbleibenden krystallinischen Rückstand wurde das Ammoniak durch Erhitzen mit Bariumhydroxydlösung ausgetrieben und in Schwefelsäure von bekanntem Gehalt absorbiert. Eine Titrirung ergab die Menge des Ammoniaks. Die quantitative Bestimmung des Glycocolls bleibt hier erschwert. Wird das Chlor aus der Lösung durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit schwefelsaurem Silber, Schwefelwasserstoff, Bariumhydroxyd und Kohlensäure entfernt, so

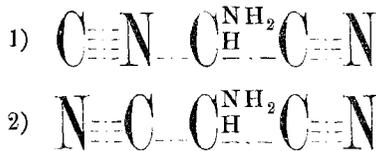
zeigen sich stets geringe Mengen von Bariumsalzen, welche durch Kohlensäure nicht zersetzbar sind. Die Natur derselben musste wegen der geringen Menge unbestimmt bleiben. Die Trennung des Glycocolls zur Analyse gelang, indem es als schwefelsaures Salz durch Alkohol gefällt wurde. Die Resultate dieser Versuche sind:

	Theorie.	Mittel der Versuche.
CO ₂	54.32	44.20
NH ₃	41.97	44.98

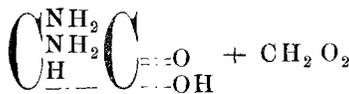
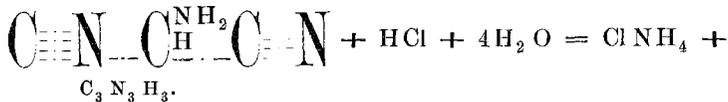
Stimmen die gefundenen Zahlen auch nicht genau mit den durch gegebene Gleichungen geforderten überein, so weichen sie doch nicht mehr davon ab, als bei derartigen Reactionen mit organischen Körpern, bei welchen nachweislich Nebenreactionen stattfinden, zu erwarten ist.

Ich beabsichtige noch weitere Versuche mit dieser neuen Verbindung auszuführen um sicher die Constitution derselben festzustellen. Ich hoffe dabei auch einen ergiebigeren und minder mühevollen Weg zu finden, auf welchem sich Blausäure in die polymere Verbindung überführen lässt.

Schon nach dem bis jetzt bekannten Verhalten des Körpers ist seine Constitution kaum noch zweifelhaft. Die Bildung des Glycocolls unter Entwicklung von Ammoniak lässt vermuthen, dass schon das Nitril dieses Körpers als Atomgruppe im Molekül der Verbindung C₃ N₃ H₃ vorgebildet ist. Unter dieser Voraussetzung sind nur zwei rationelle Constitutionsformeln für einen Körper der Zusammensetzung C₃ N₃ H₃ denkbar:



Eine Verbindung, deren Constitution durch das erstere Schema ausgedrückt ist, würde sich den Carbylaminen oder Isocyanüren anschliessen. Durch Einwirkung von Salzsäure sollte sich aus ihr neben Ammoniak und der unbekanntenen Diamidoessigsäure jedenfalls Ameisensäure bilden:

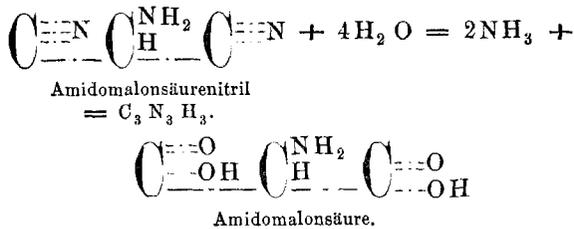


Diamidoessigsäure.

Ameisensäure.

gerade so, wie sich aus Aethylcarbylamin Aethylamin und Ameisensäure bildet. Doch es bewirkt Chlorwasserstoff weder die Bildung von Ameisensäure aus der Verbindung $C_3 N_3 H_3$, noch tritt Kohlenoxydgas auf, welches aus einer Zersetzung entstehender Ameisensäure hervorgehen müsste.

Eine Erklärung kann das Verhalten des Körpers finden durch die im zweiten Schema ausgedrückte Constitution. Er würde damit als das Nitril der Amidomalonsäure bezeichnet sein. Dem Verhalten der Nitrile gemäss sollte eine solche Verbindung durch Chlorwasserstoff oder Bariumhydroxyd in Gegenwart von Wasser unter Ammoniakbildung in Amidomalonsäure übergeführt werden:



Die wässrige Lösung der Amidomalonsäure zerfällt nach Baeyer¹⁾ beim Erwärmen glatt in Kohlensäure und Glycocol. Mit den durch Annahme dieser secundären Reaction geforderten Grössen stimmen die Versuche nahe genug überein.

Obschon kaum ein Zweifel herrschen wird, dass die aus der Blausäure sich bildende polymere Verbindung das Nitril der Amidomalonsäure ist, so möchte doch, um die nahen Beziehungen zum Cyanwasserstoff, welcher durch Erhitzen und durch Einwirkung des Wassers wieder daraus hervorgeht, anzudeuten, die Bezeichnung Tricyanwasserstoff nicht unpassend in Vorschlag gebracht sein.

229. Julius Thomsen: Ueber die Existenz bestimmter Hydrate in den wässrigen Lösungen der Säuren.

(Eingegangen am 6. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Berthelot schliesst aus seinen thermochemischen Untersuchungen über die Reaction des Wassers auf die Säuren, dass in den wässrigen Lösungen verschiedene Hydrate sich bilden, während ich ebenfalls, mich auf derartige Versuche berufend, die Existenz solcher verschiedenen Hydrate als nicht nachweisbar betrachte. Bezüglich des von Hrn. Berthelot vermutheten Hydrats $HCl + 8H_2O$

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 131, 297.