

523. A. Bannow: Ueber isomeres Kaliumcyanat.

[Vorgetragen in der Sitzung vom 22. November.]

(Eingegangen am 1. December.)

Vor längerer Zeit ¹⁾ habe ich eine Mittheilung gemacht über ein Kaliumcyanat, welches in manchen Eigenschaften von dem gewöhnlichen abwich, ohne dass es mir gelungen wäre, die Isomerie der beiden Verbindungen nachzuweisen. Der einzige wesentliche Unterschied, den ich constatiren konnte, bestand darin, dass aus dem neuen Cyanat durch Behandeln mit Silbernitrat unter gewissen Umständen das Silbersalz eines Dicyanimids von der Formel $\text{Ag C}_2 \text{N}_3$ gewonnen wurde.

Ich erhielt das fragliche Cyanat, welches sich in geringer Menge bei verschiedenen Processen bildet, am reichlichsten, wenn ein Gemisch von 1 Th. Kaliumcyanid mit 2 Th. Quecksilbercyanid allmählich bis zur deutlichen Rothgluth erhitzt wurde. Dabei entwickelt sich nur wenig freies Cyan, während die Hauptmenge desselben in Paracyan übergeht und sich mit tiefbrauner Farbe in dem Kaliumcyanid löst. Nach einiger Zeit schmilzt die Masse ohne Gasentwicklung und giebt dann nach dem Erkalten an 90 pCt. Alkohol neben Würfeln von Kaliumcyanid nadelförmige Krystalle des Cyanats ab, welche durch Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol leicht frei von Cyanalkaliumreaktion erhalten wurden.

Da das Kaliumcyanid des Handels zu der Zeit, wo ich die Versuche anstellte, beträchtliche Mengen von Carbonat und Cyanat enthielt, liess sich nicht von vornherein feststellen, auf welche Weise das fragliche Cyanat entstand. Es wurde daher später derselbe Versuch einerseits mit reinem Kaliumcyanat, andererseits mit möglichst reinem Kaliumcyanid wiederholt. Dabei zeigte sich nun, dass das Cyanat zwar scheinbar dasselbe nadelförmig krystallisirende Salz lieferte, wie das Cyanid, dass jedoch nur das letztere den charakteristischen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag von Dicyanimidsilber bildete. Ich habe demnach bei den früheren Versuchen zum Theil ein Gemenge zweier Salze unter Händen gehabt und es kann das isomere Cyanat nicht mehr als die Mottersubstanz des Dicyanimids angesehen werden. Da hiermit der einzige chemische Unterschied zwischen den beiden zwar äusserlich sehr verschiedenen Cyanaten fortfällt, gelangt man, falls man nicht eine sehr feine Isomerie annehmen will, zu der Ansicht, dass die beiden Körper identisch sind und dass nur eine geringe aus dem Paracyan stammende Verunreinigung die Ursache der abweichenden Krystallform ist. Diese Auffassung wird dadurch bestätigt, dass das gewöhnliche Kaliumcyanat nach dem Schmelzen mit Paracyan sowie nach dem Erhitzen mit trockenem Jodcyan, wobei es im Uebrigen nicht verändert wird, dieselben Krystalle liefert.

¹⁾ Diese Berichte IV, 253.

Es bleibt nur noch Einiges über die Entstehung der dem Dicyanimidsilber entsprechenden Kaliumverbindung hinzuzufügen. Erwärmt man das Gemenge von Kalium- und Quecksilbercyanid in einer Retorte nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so erhält man eine in Wasser mit tiefbrauner Farbe lösliche Schmelze, welche im Wesentlichen eine Lösung von unverändertem Paracyan in Kaliumcyanid ist. Erhitzt man dagegen die Schmelze längere Zeit bis zur Rothgluth, so verwandelt sich das Paracyan in eine schwarze, blättrige Substanz, welche beim nachherigen Lösen in Wasser zurückbleibt. Die Lösung ist nicht braun, sondern tiefgelb gefärbt, mit starker Fluorescenz, und enthält beträchtliche Mengen der von Jacobsen und Emmerling ¹⁾ untersuchten Umwandlungsprodukte des Paracyans. Durch Alkohol, sowie durch ammoniakalische Silberlösung werden die gelben Substanzen gefällt und in Lösung bleibt nur neben Kaliumcyanid das Dicyanimidsalz. Die Isolirung des letzteren gelingt leicht, falls die angewandten Materialien chlorfrei waren, indem man mit Salpetersäure schwach ansäuert und die Blausäure im Vacuum völlig austreibt. Nachdem die Flüssigkeit mit Eisensalzen kein Berlinerblau mehr abscheidet, fällt durch weiteren Zusatz von Silbernitrat die Imidoverbindung als weisser lichtbeständiger, in kochendem Wasser etwas löslicher Niederschlag. Im trocknen Zustande erhitzt, zersetzt er sich unter denselben Erscheinungen wie das Quecksilberrhodanid. Durch Umsetzung mit Schwefelwasserstoff oder Kaliumchlorid wird das freie Imid sowie die in feinen Nadeln krystallisirende Kaliumverbindung erhalten.

Die Entstehung des Körpers kann man sich kaum anders erklären, als durch die Annahme, dass in höherer Temperatur aus der Verbindung von Paracyan mit Kaliumcyanid einfach Kohlenstoff (oder eine kohlenstoffreichere Verbindung) ausgeschieden wird, eine Voraussetzung, welche durch manche der kürzlich von Drechsel ²⁾ nachgewiesenen Bildungsweisen des Cyanamids nicht unwahrscheinlich ist. In beiden Fällen zeigt der Stickstoff eine gewisse Neigung, sich im Molekül anzuhäufen.

Da Berufsgeschäfte mich leider verhindern, das Studium des Körpers, der zu dem Dicyandiamid und der Dicyanamidsäure von Hallwachs in naher Beziehung zu stehen scheint, weiter zu verfolgen, war es mir sehr angenehm, dass Hr. Dr. Bernthsen in Heidelberg den Wunsch aussprach, das Dicyanimid genauer zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte IV, 947.

²⁾ E. Drechsel, Journ. pr. Chem. 21, 77; diese Berichte XIII, 570.