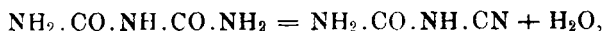


4. Biuret liefert ebenfalls beim Erhitzen reichlich Tricyanharnstoff — wohl unter vorherigem Uebergang in monomolekularen Cyanharnstoff:



der sich dann weiterhin polymerisirt.

Danach wird sich Tricyanharnstoff aus Harnstoff auf zweierlei Art bilden:

1. Harnstoff \rightarrow Biuret \rightarrow Cyanharnstoff \rightarrow Tricyanharnstoff.
2. Harnstoff \rightarrow Cyanursäure; + Harnstoff \rightarrow Tricyanharnstoff.

182. A. Hantzsch: Ueber das Cyamelid.

(Eingegangen am 18. Februar 1905.)

Das als Cyamelid bezeichnete indifferente Polymere der Cyansäure ist seit seiner Entdeckung und kurzer Charakterisirung durch Liebig und Wöhler niemals genauer untersucht worden, und zwar zweifellos wegen seiner grossen chemischen Indifferenz. Die in der vorangehenden Arbeit über Cyanursäurederivate erwähnten Gründe, sowie eine später zu publicirende Arbeit über die Natur der Cyanursäure als Pseudosäure haben mich zunächst zum erneuten Studium der Beziehungen zwischen Cyamelid und Cyanursäure und damit schliesslich auch zur Bestimmung der Constitution des Cyamelids geführt. — Was zunächst die Bildung des Cyamelids betrifft, so entsteht es nicht nur durch spontane Polymerisation wasserfreier Cyansäure, sondern auch, was bisher noch nicht bekannt war, nach der folgenden mit Hrn. Dr. B. Stuer ausgeführten Arbeit aus Carbonylchlorid und Ammoniak. Dagegen ist die Angabe, dass auch Harnstoff durch Erhitzen neben Cyanursäure und anderen Producten Cyamelid bilde, unzutreffend; denn das hierbei entstehende, äusserlich dem Cyamelid sehr ähnliche Product ist nach der vorangehenden Arbeit thatsächlich Tricyanharnstoff, also das Ureid der Cyanursäure.

Das Molekulargewicht des Cyamelids hat trotz allen Bemühens nicht direct bestimmt werden können. Die üblichen Lösungsmittel und Methoden sind wegen der Unlöslichkeit des Cyamelids in allen organischen Medien und wegen seiner minimalen Löslichkeit in Wasser, sowie wegen der Zersetzlichkeit dieser äusserst verdünnten Lösung nicht anwendbar. Und die einzige Flüssigkeit, in der sich Cyamelid etwas reichlicher und anscheinend auch unverändert löst, concentrirte Schwefelsäure, hat mich zwar zur Ausbildung einer exacten (später zu publicirenden) Methode der Molekulargewichtsbestimmung in absoluter

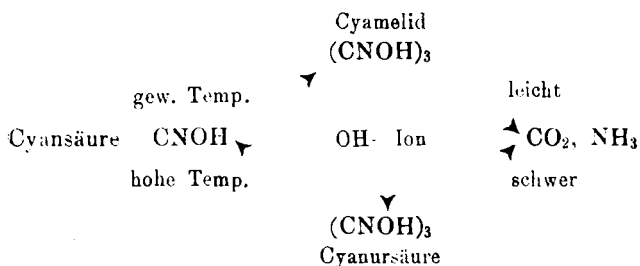
Schwefelsäure veranlasst, hat aber doch gerade für Cyamelid keine eindeutigen Resultate ergeben, sondern nur gezeigt, dass Cyamelid kein hohes, sondern im Gegentheil ein ziemlich niedriges Molekulargewicht (wenigstens in absoluter Schwefelsäure) besitzt. — Indirect kann man jedoch ziemlich sicher nachweisen, dass das Cyamelid gleich der Cyanursäure triplirte Cyansäure, also nicht ein Polymeres, sondern ein Isomeres der Cyanursäure ist. Dass die Molekulargrösse des Cyamelids zunächst nicht kleiner sein kann als der Formel $(\text{CNOH})_3$ entspricht, folgt bekanntlich daraus, dass seine Bildung aus Cyansäure ein trimolekularer Vorgang ist¹⁾: $3\text{CNOH} \rightarrow (\text{CNOH})_3$; ferner auch aus der Zusammensetzung seiner später zu besprechenden Mercuriverbindung $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_2\text{Hg} + \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$. Dass diese Minimalformel zugleich die Maximalformel, also die wirkliche Molekularformel, darstellt, lässt sich zwar nicht beweisen, wohl aber nicht nur durch die später zu discutirende (scheinbare) Molekulargrösse in Lösung von absoluter Schwefelsäure, sondern auch dadurch wahrscheinlich machen, dass Polymere der trimolekularen Formel, z. B. $\text{C}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{H}_6$ wohl durch Unlöslichkeit in Wasser und auch durch chemische Indifferenz sich weit mehr von der Cyanursäure unterscheiden müssten, als es das Cyamelid thut. Denn seiner chemischen Natur nach ist das Cyamelid nur scheinbar indifferentes als Cyanursäure; thatsächlich ist es leichter zersetzlich, also labiler als diese. So wird Cyamelid in Lösung von concentrirter Schwefelsäure bei viel niedriger Temperatur in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, als Cyanursäure; ja, es erfährt dieselbe Zersetzung langsam schon durch kochendes Wasser, das Cyanursäure völlig intact lässt. — Da sich nun auch Cyansäure ganz überwiegend zu Cyamelid und nur ganz untergeordnet zu Cyanursäure polymerisirt, so ist, in Bestätigung des bekannten Ostwald'schen Satzes, von den beiden Isomeren $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3$ das Cyamelid und nicht die Cyanursäure das primäre und nächstliegende, also energiereichere und labilere Polymeres der Cyansäure. Und wenn das Cyamelid gewissen chemischen Einwirkungen mehr widersteht als die sogenannte Cyanursäure, so liegt dies nur daran, dass Letztere als *pseudo*-Cyanursäure (Tricarbimid) leicht in den Zustand der reactionsfähigeren echten Cyanursäure (Trioxycyran) verwandelt wird, während das Cyamelid zu einer solchen Umlagerung nicht fähig ist und deshalb bisweilen indifferentes zu sein scheint. So blieben fast alle Versuche, einfache chemische Veränderungen mit dem Cyamelid vorzunehmen, erfolglos; es reagirt entweder garnicht, oder es wird zu Cyanursäure isomerisirt, was durch Kochen mit Wasser langsam und partiell, durch Alkalien rascher und vollständig geschieht; oder es wird depolymerisirt und dabei (ebenfalls

¹⁾ van't Hoff, *Études de dynamique chimique*, S. 94.

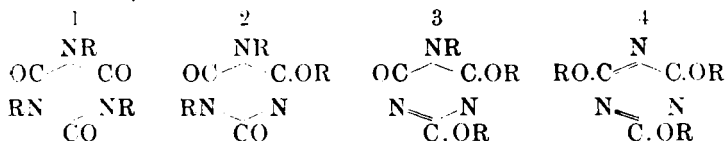
durch Kochen mit Wasser) gleich der monomolekularen Cyansäure in Ammoniak und Kohlensäure gespalten. Obgleich es eine äusserst schwache Säure ist, da es sich z. B. in Ammoniak etwas leichter löst als in Wasser und beim Ansäuern wieder ausfällt, lassen sich doch feste Salze nicht herstellen, mit einziger Ausnahme des oben bereits erwähnten Mercuricyamelids, in welchem das Quecksilber an Stickstoff gebunden ist. Auch in diesem Stickstoffsalz zeigt sich die Umwandlungstendenz von Cyamelid in Cyanursäure; denn es zersetzt sich beim Erhitzen unter Zurücklassung von Mercuri-*pseudo*-cyanurat.

Die umgekehrte Umwandlung: Cyanursäure \rightarrow Cyamelid ist weder direct, noch in Form von Derivaten, sondern nur indirect, vermittelt der monomolekularen Cyansäure möglich.

Die gegenseitigen Beziehungen zwischen Cyansäure, Cyamelid und Cyanursäure lassen sich also etwa durch das folgende Schema darstellen:



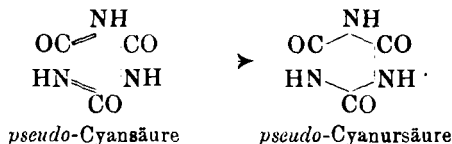
Aus diesen Daten lässt sich nun die Strukturformel des Cyamelids mit ziemlicher Sicherheit ableiten. Man geht hierzu am Besten von der Structur der Cyanursäureverbindungen aus. Gleichviel ob freie Cyanursäure factisch *pseudo*-Cyanursäure (1) darstellt, was sehr wahrscheinlich ist, oder ob sie Trioxytricyan ist (4) oder endlich einem gemischten Typus (2) und (3) entspricht, so sind doch eben sämtliche Verbindungen dieser 4 Typen von den folgenden Strukturformeln (in denen R = H oder CH₃ oder hg bedeutet):



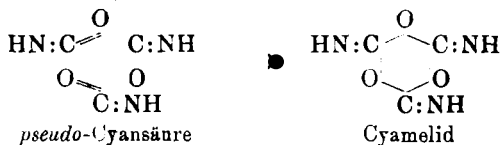
in sofern Cyanursäurederivate, als sie sämtlich (z. B. die beiden structurisomeren Mercuriverbindungen vom Typus (1) und (4) und die vier structurisomeren Alkylderivate (s. die vorangehende Arbeit) sich auf ein und dieselbe Cyanursäure zurückführen lassen. Zum Cyamelid steht keine dieser Gruppen in irgend welcher Beziehung; Cyamelid

kann also keiner dieser Formeln, insbesondere auch nicht der ersten (allein wahrscheinlichen), entsprechen. Denn die Umwandlung von Cyamelid in Cyanursäure bzw. Cyanurate ist ein einseitiger, nur durch Alkalien verlaufender, also durch Säuren nicht umkehrbarer Vorgang; er bedeutet deshalb keine Umlagerung einer Pseudosäure in Salze der echten Säure — etwa gemäss der obigen Formel (1) in Formel (4) —, sondern eine structurelle Umlagerung des labileren Isomeren in ein stabileres. Ebenso wenig kann das Cyamelid ein Stereoisomeres der Cyanursäure oder *pseudo*-Cyanursäure sein, das bei einer nicht planen Configuration des Tricyanringes möglich wäre¹⁾; denn alsdann sollte es nicht gewöhnliche, sondern stereoisomere Cyanurate liefern. Es kann nach alledem überhaupt nicht den Tricyanring enthalten; es kann sogar weder eine direct salzbildende Gruppe — N:C(OH) — noch eine indirect salzbildende Gruppe — NH.CO — enthalten, da es weder eine echte Säure noch eine Pseudosäure ist. Damit ist die Zahl der möglichen Strukturformeln schon sehr reducirt. Bedenkt man nun, dass das Cyamelid ein Stickstoffmercurisalz bildet, also Imidgruppen enthält, und gleich den Tricyanderivaten ein Polymerisationsproduct der monomolekularen Verbindung CNOH ist, so ergibt sich daraus: Cyamelid kann nicht ein Polymeres der echten Cyansäure, HO.C N, sein, da Letztere primär zu Trioxycyran und secundär nur zu obigen tautomeren Pseudoformen (1—3) führen könnte.

Cyameliid kann daher nur ein Polymeres der tautomeren Nebenform der echten Cyansäure, also der *pseudo*-Cyansäure, des Carbimids, sein. Das Cyamelid kann aber auch nicht aus Carbimid durch Verbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff condensirt sein, da hierdurch *pseudo*-Cyanursäure, also wieder ein Tricyanring, entstehen musste:



pseudo-Cyansäure kann sich aber noch auf eine andere Art polymerisiren, nämlich durch Verbindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, also nach Art des Acetaldehyds. Man gelangt hiernach zu folgender Formulirung des Vorgangs und damit zu der einzig übrig bleibenden Formel des Cyamelids:



¹⁾ S. die vorangehende Arbeit von Hantzsch und H. Bauer.

Letztere Formel erklärt in der That alle Eigenthümlichkeiten des Cyamelids. Cyamelid und *pseudo*-Cyanursäure sind danach structurisomere Tricarbimide und deshalb nicht direct in einander überführbar. Cyamelid enthält danach Imidogruppen, kann also eine Stickstoff-Mercuriverbindung erzeugen; es enthält aber keine verschiebbaren Wasserstoffatome und besitzt deshalb nicht die Möglichkeit, Hydroxylgruppen zu bilden, kann also nicht als Pseudosäure fungiren; es enthält nicht den stabileren Kohlenstoff-Stickstoff-Ring der Tricyanderivate, sondern den labileren Kohlenstoff-Sauerstoff-Ring der trimolekularen Aldehyde. Und wie diese leicht monomolekulare Aldehyde zurückbilden, so wird auch Cyamelid viel leichter als Cyanursäure zu Cyansäure depolymerisirt bzw. total in Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Auch die Polymerisation der freien Cyansäure zu Cyamelid erfolgt danach unter ähnlichen Bedingungen wie die des Acetaldehyds zu Trialdehyd; denn in beiden Fällen wird ein aus Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen bestehender Sechsering durch Säurecondensation erzeugt; aus der an sich sauren Verbindung CNOH autokatalytisch, aus dem neutralen Aldehyd durch Zusatz von Wasser. Endlich lässt die obige Formel auch den langsam verlaufenden Uebergang von Cyamelid in Cyanurate als eine complicirtere Umlagerung erscheinen, die als solche deshalb nicht rückläufig ist und jedenfalls durch die Neigung des Alkalimetalls, sich an Sauerstoff zu binden, hervorgerufen wird.

Experimentelles.

(Nach Versuchen von Dr. F. Hofmann und Dr. M. Lehmann.)

Zur Darstellung von Cyamelid geht man zweckmässig nicht von reiner Cyansäure aus, die bekanntlich nur mühsam in grösseren Mengen zu erhalten ist und auch ein porcellanartiges, sprödes Product liefert, das sich zu weiterer Verwendung nicht eignet. Bequemer und in Form einer lockeren Masse von guter Beschaffenheit erhält man Cyamelid durch Polymerisation von Cyansäure im Entstehungszustande, wobei die von Liebig und Wöhler angegebene Methode in folgender Vorschrift noch etwas verbessert und vereinfacht werden konnte:

Krystallisirte Oxalsäure und käufliches Kaliumcyanat werden zu gleichen Theilen verrieben, aber nicht nach Liebig und Wöhler erwärmt, sondern einfach so lange bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, bis die anfangs bräug gewordene Masse wieder erstarrt ist und nicht mehr nach Cyansäure riecht. Alsdann erhält man durch Verrühren mit Wasser rein weisses Cyamelid, während das durch Erwärmen gebildete meist gelblich, aber auch nicht in grösserer Ausbeute erhalten wird. Man decantirt, filtrirt und wäscht schliesslich mit Hilfe einer Filterpresse mit kaltem Wasser bis zum Verschwinden der Oxalsäure-Reaction aus. Hinterlässt die weisse Masse keinen organischen

Glührückstand mehr, so ist sie nach dem Trocknen bis zur Gewichtskonstanz reines Cyamelid.

CNOH. Ber. N 32.55. Gef. N 32.71.

Aus 100 g käuflichem Kaliumcyanat erhält man durchschnittlich 12 g Cyamelid oder $\frac{1}{4}$ der theoretischen Ausbeute.

Die indirecte Bildung von Cyamelid aus Cyanursäure (Cyanursäure \rightarrow Cyansäure \rightarrow Cyamelid) ist als Darstellungsmethode nicht zu empfehlen; abgesehen davon, dass sie ein sehr dichtes, hartes Cyamelid liefert, bleibt auch die Ausbeute weit hinter der zuletzt erwähnten zurück. Sie ist um so besser, je stärker und rascher man die entwässerte Cyanursäure erhitzt und übertreibt, also je vollständiger sie wirklich verdampft und so in Cyansäure gespalten wird. Je langsamer man erhitzt, um so mehr sublimirt sie unverändert, sodass sich alsdann nur ein geringer Theil des Uebergegangenen durch amorphe Beschaffenheit und Unlöslichkeit als Cyamelid zu erkennen giebt.

Cyamelid ist zwar in allen organischen Flüssigkeiten unlöslich, wird aber doch, wie schon Senier und Walsh¹⁾ fanden, von Wasser in sehr geringer Menge (zu etwa 0.01 pCt.) gelöst, und beim Abdunsten im wesentlichen unverändert, also wieder amorph, erhalten. Noch etwas mehr wird es von wässrigem Ammoniak aufgenommen, da eine solche Lösung beim Ansäuern Flöckchen von Cyamelid abscheidet. Reichlicher, obgleich auch nur langsam, löst es sich in concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, am besten beim Stehen an feuchter Luft, grösstentheils, und zwar ebenfalls wieder amorph, abgeschieden. Die im Einzelnen an anderer Stelle wiederzugebenden und zu discutirenden Molekulargewichtsbestimmungen in absoluter Schwefelsäure führten stets zu weit kleineren Werthen als der trimolekularen Formel, $(\text{CONH})_3$, entspricht und entsprachen sogar unter gewissen Bedingungen ziemlich genau der monomolekularen Verbindung CONH.

CNOH. Ber. Mol.-Gew. 43. Gef. Mol.-Gew. 44.1, 46 2.

Doch muss es — wegen des Molekularzustandes anderer stickstoffhaltiger Verbindungen in absoluter Schwefelsäure — dahingestellt bleiben, ob der gefundene kleine Werth des Molekulargewichts wirklich auf Depolymerisation zu monomolekularer Cyansäure oder nicht vielmehr, wie bei anderen Stickstoffverbindungen, auf primärer Salzbildung und secundärer Ionisation dieser Sulfate in absoluter Schwefelsäure beruht. Letzteres ist sogar wahrscheinlicher, da Cyansäure, in Dampfform in absolute Schwefelsäure eingeleitet, nicht in Cyamelid übergeht, sondern gespalten wird.

¹⁾ Proc. chem. Soc 18, 13.

Die Spaltung des Cyamelids in Kohlensäure und Ammoniak lässt sich ebenfalls am leichtesten in concentrirter Schwefelsäure, aber auch schon durch Wasser ausführen und erweist in beiden Fällen das Cyamelid als das leichter spaltbare, die Cyanursäure als das schwerer spaltbare Isomere. Hier wie dort wird das Cyamelid zwar grösstentheils in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, zum kleinen Theil aber zu Cyanursäure isomerisirt. Während Cyanursäure selbst beim anhaltenden Kochen mit Wasser ganz unverändert bleibt, giebt schon heisses Wasser, das man zum Auswaschen von Cyamelid benutzt hat, mit Nessler's Reagens deutliche, obgleich natürlich sehr schwache Ammoniakreaction, und bei vielstündigem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler löst sich Cyamelid schliesslich vollständig auf; die Flüssigkeit enthält viel Ammoniumcarbonat und giebt nach Abdampfen und Zusatz von etwas Salzsäure Krystalle von Cyanursäure, die durch ihr charakteristisches Kupfersalz identificirt wurden. Dass Cyamelid auch in concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen leichter gespalten wird als Cyanursäure, zeigt sich daran, dass von gleich concentrirten Lösungen (je 0.2 g in 7.5 g absoluter Schwefelsäure) die des Cyamelids schon bei 115°, die der wasserfreien Cyanursäure aber erst bei 177° sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd deutlich zersetzt. Diese Zersetzungspunkte sind in engen Röhrchen durch das Auftreten von Gasblasen scharf zu erkennen und können deshalb an Stelle der fehlenden Schmelzpunkte geradezu zur Identificirung namentlich von Cyamelid dienen. Dass Letzteres hierbei, wenigstens in gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure, zum grössten Theil gespalten, zum kleineren Theil aber doch zu Cyanursäure isomerisirt wird, zeigt folgender Versuch:

Je 0.1 g Cyamelid wurden in je 30 ccm concentrirter Schwefelsäure gelöst: die erste Lösung wurde nur bis zum Aufhören der bei 115° beginnenden Kohlensäureentwicklung, d. i. auf etwa 135°, die zweite auf etwa 200° erhitzt. Eine Ammoniakbestimmung ergab im ersteren Falle 24.0 pCt., im zweiten 27.7 pCt. Ammoniak, während durch völlige Zersetzung je 27.9 pCt. Ammoniak erhalten werden sollten. Es waren also bei 135° nur rund 87 pCt. Cyamelid in Kohlensäure und Ammoniak gespalten worden: die übrigen 13 pCt. hatten sich zur Cyanursäure isomerisirt und wurden deshalb durch die gleiche Schwefelsäure erst bei höherer Temperatur in analoger Weise zersetzt.

Aus diesem Verhalten geht auch ohne weiteres hervor, dass die Angabe von Weltzien¹⁾, Cyamelid gehe durch concentrirte Schwefelsäure erst in Cyanursäure über, ehe es sich in Kohlensäure und Ammoniak spalte, nicht richtig sein kann.

Gegen Phosphorchloride ist Cyamelid auch beim Erwärmen und bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid ganz indifferent, ebenso gegen

¹⁾ Beilstein, Handbuch I, 1267.

Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, sowie gegen Chlor und Brom. Nach den Angaben seines Entdeckers¹⁾ ist es löslich in Alkalien, doch wird über die Natur dieser Lösung nichts weiter gesagt. Thatsächlich wird es von Natron schon in der Kälte langsam angegriffen, bildet aber hierbei nicht als solches Salze, sondern geht in Cyanurate über; beim Uebergiessen mit etwa 20-proc. Natronlauge bedeckt sich das amorphe Cyamelid langsam mit einer krystallinischen Schicht von Trinatriumcyanurat und lässt sich bei häufigem Umrühren nach etwa 12 Stunden vollständig in eine klar in Wasser lösliche Krystallmasse von Trinatriumcyanurat verwandeln. Das direct abgepresste, nicht umkrystallisirte Product wurde als Trinatriumsalz durch Titration mit Salzsäure und Phenolphthalein erkannt, wobei bekanntlich das Trinatriumsalz in Mononatriumcyanurat übergeht.

$C_2N_3O_3Na_3$. Ber. Na 20.1. Gef. Na 19.8.

Die hieraus erhaltene Säure erwies sich als gewöhnliche Cyanursäure durch alle Reactionen und auch durch Leitfähigkeit. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird das Cyameid natürlich rascher zu Cyanurat gelöst, aber hierbei doch theilweise (wohl unter vorheriger Bildung von Cyanat, total gespalten. Denn die Flüssigkeit entwickelte unter diesen Bedingungen deutlich Ammoniak und enthielt gewisse Mengen von Carbonat.

Monomercuri-Cyamelid, $(C_3O_3N_3)_2HgH_4 + 3H_2O$.

Dass frisch bereitetes, noch feuchtes Cyamelid mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd in wässriger Suspension reagirt, erkennt man daran, dass die ursprüngliche gelbe Mischung bei grossem Ueberschuss von Cyamelid nach anhaltendem Schütteln rein weiss wird.

Damit das Cyamelid möglichst vollständig »mercurirt« wird, verwendet man natürlich umgekehrt das Quecksilberoxyd im Ueberschuss; man muss die Mischung auch sehr lange, etwa 1 Woche, im Schüttelapparat digeriren, da sonst meist noch etwas Cyamelid unverändert bleibt. Die ausserordentlich langsame Reaction zwischen den beiden minimal wasserlöslichen Stoffen bedingt es wohl auch, dass der Process nach Ersatz nur eines Imidwasserstoffatoms durch Quecksilber nicht mehr (merklich) fortschreitet. Man löst den unverändert gebliebenen Ueberschuss von Quecksilberoxyd durch Essigsäure, wäscht damit aus, bis die Quecksilberreactionen im Filtrate verschwunden sind und macht den Rückstand lufttrocken.

Das in allen indifferenten Medien unlösliche Cyamelidquecksilber wird auch von Ammoniak, Pyridin und verdünnter Säure nicht verändert, ebenso wenig selbst von siedendem Kali angegriffen — verhält sich also hierin als Stickstoff-Salz dem Stickstoffmercuricyanat $(CO)_3$

¹⁾ Berzelius, Jahresberichte XI, 86.

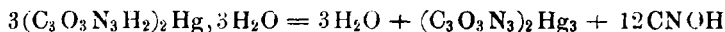
(Nhg)₃ und nicht dem Sauerstoffsalz (CN)₃(Ohg)₃ analog. Nur durch Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide wird das Quecksilber in Sulfid verwandelt, sowie durch Cyankalium als Mercuricyanid gelöst; in beiden Fällen wird ausschliesslich Cyamelid zurückgebildet, Cyanursäure war nicht einmal in Spuren nachweisbar.

Zur Analyse wurde das Salz mit Cyankalium so lange digerirt, bis die abfiltrirte Lösung sich mit Schwefelwasserstoff nicht mehr schwärzte; alsdann wurde das Quecksilber im Filtrat als Sulfid, und im rückständigen Cyamelid der Stickstoff nach Zersetzen mit concentrirter Schwefelsäure als Ammoniak bestimmt. Da das Salz beim Trocknen zu einer stärkeähnlichen Masse einschrumpfte, die bei gewöhnlicher Temperatur nur schwer gewichtsconstant zu erhalten war, wurde es langsam bis schliesslich auf 100° erhitzt; hierbei trat ein schwacher Geruch nach Cyansäure auf; wahrscheinlich ist in Folge dieser geringen Zersetzung die Bestimmung des Quecksilbers etwas zu hoch und die des Stickstoffs etwas zu niedrig ausgefallen.

(C₃O₃N₃H₂)₂Hg, 3H₂O. Ber. Hg 39.2, N 16.4.

Gef. » 39.9, » 15.0, 14.9.

Bei stärkerem Erhitzen bis schliesslich auf 180° entweicht zuerst vorwiegend Wasser, dann viel Cyansäure; das Salz bleibt dann bis über 200° gewichtsconstant. Dass die Zersetzung quantitativ nach der Gleichung



erfolgt, bestätigt die gefundene Gewichtsverlust bei 180° im vorher bei 100° getrocknetem Salze.

Ber. 44.3. Gef. 43.8.

Das zurückgebliebene Salz erwies sich dadurch, dass es beim Zersetzen durch Schwefelwasserstoff gewöhnliche Cyanursäure ergab, als ein Mercuricyanurat, und dadurch, dass es gegen Alkalien indifferent blieb, als des Pseudosalz (CO)₃(Nhg)₃. Dass das Salz nicht etwa das Mercurisalz der monomolekularen Cyansäure darstellte, wurde durch directen Vergleich ausgeschlossen; denn Letzteres war zwar dem Mercuri-pseudo-cyanurat durch seine Unlöslichkeit und Indifferenz äusserlich ähnlich, lieferte aber, wie zu erwarten, durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff keine Cyanursäure, sondern die Zersetzungsproducte der Cyansäure.

Für die Ausführung obiger Versuche statte ich meinen Privatassistenten Hrn. Dr. M. Lehmann meinen besten Dank ab.