

# Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

## Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen

Organische Chemie

Mitteregger, Josef Wien, 1879

I. Gruppe. Cyanverbindungen

urn:nbn:at:at-ubi:2-3723

Die Reihe der fetten Säuren:

| Ameisensäure  | CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Siedepunkt 99° |    |               | C. |
|---------------|---|----|---------------|----|
| Essigsäure    | $C_2 H_4 O_2$                                 | 27 | 1180          | 22 |
| Propionsäure  | $C_3 H_6 O_2$                                 | 77 | 1370          | 22 |
| Buttersäure   | $C_4 H_8 O_2$                                 | 22 | $156^{\circ}$ | 77 |
| Valeriansäure | $C_5 H_{10} O_2$                              | 22 | $175^{\circ}$ | 17 |

Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt immer um 19°C., wenn der Kohlenstoffgehalt um 1 Atom zunimmt. Verbindungen von demselben Kohlenstoffgehalt bilden für sich eine Reihe, deren Glieder verschiedene chemische Charaktere haben, und welche durch eine Reihe chemischer Metamorphosen in einander übergehen. Eine solche Reihe heisst eine heterologe oder genetische Reihe.

#### Synthese organischer Verbindungen.

Manche organische Verbindungen lassen sich künstlich aus ihren Elementen zusammensetzen oder aus einfachen durch Einführung neuer Kohlenstoffatome zu höheren Verbindungen aufbauen. Diesen Weg der Darstellung nennt man Synthese. Z. B.:

Leftet man über ein glühendes Gemenge von Kaliumcarbonat und Kohle Stickstoff, so entsteht Cyankalium:  $K_2 CO_3 + C_4 + N_2 = 2 KCN + 3 CO$ .

Leitet man in kochende Kalilauge Kohlenoxyd, so entsteht Kaliumformat (ameisensaures Kalium):

$$KOH + CO = KCHO_2$$
.

Leitet man über glühendes Kupfer Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, so entsteht Sumpfgas:

$$4 \text{ Cu}_2 + \text{ CS}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{ S} = 4 \text{ Cu}_2 \text{ S} + \text{ CH}_4.$$

Leitet man durch Wasserstoff zwischen Kohlenspitzen einen elektrischen Flammenbogen, so bildet sich Acetylen:

$$C_2 + H_2 = C_2 H_2.$$

Cyan, Ameisensäure, Sumpfgas, Acetylen sind gleichsam die Brücken von den unorganischen zu den organischen Substanzen. Aus diesen lassen sich durch Einführung weiterer Kohlenstoffatome immer höhere Verbindungen erzeugen.

## I. Gruppe.

## Cyanverbindungen.

Die Cyanverbindungen bilden einen natürlichen Uebergang von den unorganischen zu den organischen Verbindungen, indem sich einerseits das Radical Cyan, CN oder Cy, leicht durch Synthese aus unorganischen Elementen darstellen lässt und seine Verbindungen die grösste Analogie mit denen der Halogene zeigen, andererseits das Cyan eines der letzten Zersetzungsproducte stickstoffhältiger organischer Substanzen ist, und sich aus demselben leicht höher zusammengesetzte organische Verbindungen aufbauen lassen.

Bildung. Das Cyan bildet sich bei verschiedenen Processen durch Synthese:

- 1. Wenn über ein glühendes Gemenge von Kohlenstoff und Kaliumcarbonat Stickstoff geleitet wird:  $K_2 CO_3 + C_4 + N_2 = 2 KCN + 3 CO$ . In dieser Weise bildet sich Cyankalium manchmal in Hochöfen.
- 2. Wenn man Stickstoff und Kohlensäure über erhitztes Kalium leitet:

$$K_5 + 3 CO_2 + N = 2 K_2 CO_3 + KCN.$$

3. Wenn ein Gemenge von Kohlensäure und Ammoniak über erhitztes Kalium geleitet wird:  $K_5 + 3 CO_2 + NH_3 = 2 K_2 CO_3 + KCN + H_3$ . Ebenso bildet sich Cyan, wenn stickstoffhältige organische Substanzen mit Kaliumcarbonat geglüht werden, als Cyankalium.

Cyan bildet sich immer, wenn Stickstoff und Kohlenstoff im Entstehungszustande mit einem Alkalimetall zusammentreffen.

**Darstellung**. Das Radical Cyan, CN, ist im freien Zustande nicht bekannt. Das Cyangas ist stets **Dicyan**  $\{ {C \ N} \}$  Man erhält es durch Glühen von Quecksilbereyanid:

$$\mathrm{H}_{\mathrm{g}} \ (\mathrm{C}\,\mathrm{N})_{2} = \mathrm{H}_{\mathrm{g}} + \left\{ \begin{smallmatrix} \mathrm{C}\,\mathrm{N}. \\ \mathrm{C}\,\mathrm{N} \end{smallmatrix} \right.$$

Man fängt es unter Quecksilber auf.

Eigenschaften. Farbloses, stechend und der Blausäure ähnlich riechendes, giftiges Gas, das bei — 18° flüssig und bei — 40° fest wird. Es ist brennbar und verbrennt mit purpurrother Flamme zu Kohlensäure und Stickstoff. Wasser löst das 3—5fache Volum Cyangas auf, aber die Lösung wird bald braun unter Bildung anderer organischer Verbindungen; namentlich bildet sich Ammoniumoxalat

$$\begin{pmatrix} C N \\ C N + 4 H_2 O = (NH_4)_2 C_2 O_4.$$

Das Ammoniumoxalat zerfällt beim Erhitzen wieder in Cyan und Wasser. Das Cyan ist ein einwerthiges Radical, und je nachdem der N darin 3- oder 5werthig, gibt es auch zweierlei Cyan:

Die Cyanide oder die Verbindungen des Cyans sind analog den Chloriden. Das Cyan bildet wie das Chlor eine Wasserstoffsäure und den Haloidsalzen ähnliche Metallcyanide. Diese sind theils farblose, theils gefärbte, krystallisirbare oder pulverige Verbindungen, welche häufig schon an der Luft durch die Kohlensäure zerlegt werden und nach Blausäure riechen. Beim Glühen derselben mit Metalloxyden bilden sich Cyanate (cyansaure Salze), mit Sulfiden Sulfocyanate, während den Oxyden oder Sulfiden O oder S entzogen wird. Die Cyanide sind daher kräftige Reductionsmittel. Die Cyanide der Alkalimetalle sind im Wasser leicht löslich, die der schweren Metalle meist unlöslich. Die Cyanide haben wie die Haloidsalze ein grosses Bestreben, Doppelsalze zu bilden.

Cyanwasserstoff oder Blausäure, HCN oder HCy. Von Scheele im Berlinerblau entdeckt.

**Bildung**. Die Blausäure bildet sich aus dem Amygdalin  $C_{20} H_{27} N O_{11}$ , einem in den bitteren Mandeln und in den Kernen der Steinobstfrüchte enthaltenen Stoffe, wenn derselbe mit Wasser und schleimigen Substanzen (Emulsin) in Berührung ist, indem er sich unter Wasseraufnahme in Zucker, Bittermandelöl und Blausäure spaltet:

$${
m C_{20}\,H_{27}\,N\,O_{11}}_{
m Amygdalin} + {
m 2\,H_{2}\,O}_{
m Wasser} = {
m 2\,\,C_{6}\,\,H_{12}}_{
m Zucker} \,{
m 0_{6}}_{
m Edu} + {
m C_{7}\,H_{6}\,O}_{
m Bitter-mand-l\"ol} + {
m CN\,H}_{
m Blau-s\"{a}ure}$$

Daher findet sich in der Bittermandelmilch, im Bittermandelwasser, Kirschlorbeerwasser und Schwarzkirschwasser stets etwas Blausäure.

Darstellung. Concentrirte, wasserfreie Blausäure erhält man durch Zersetzung von Quecksilbereyanid mit HCl in einer Retorte:

$$Hg (CN)_2 + 2 HCl = Hg Cl_2 + 2 HCN.$$

Das Gas wird durch eine Chlorcalciumröhre in eine stark abgekühlte U-förmige Röhre geleitet, worin es sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

 $V\,e\,r\,s\,u\,c\,h\,$  in einer Proberöhre und Anzünden des sich entwickelnden Gases.

Wässerige Blausäure erhält man durch Destillation von gelbem Blutlaugensalz,  $K_1$  Fe C  $y_6$  mit verdünnter Schwefelsäure:

$$2 K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2 SO_4 = 3 K_2 SO_4 + K_2 Fe Fe Cy_6 + 6 H Cy.$$

Das Gas wird, durch einen Kühlapparat geleitet, zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Eigenschaften. Die concentrirte Blausäure ist eine farblose, leicht bewegliche, durchdringend nach bitteren Mandeln riechende, höchst giftige Flüssigkeit; Dichte = 0.7, Siedepunkt 27°; erstarrt bei — 15°. Sie verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur so rasch, dass auf einem Glasstab ein Tropfen Blausäure, durch die rasche Ver-

dunstung und Wärmebindung, gefriert. Sie ist brennbar und verbrennt mit blaurother Flamme zu CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und N. Ist in allen Verhältnissen im Wasser und Alkohol löslich. Sie erleidet namentlich in wässeriger Lösung, insbesonders in Gegenwart eines Alkalis eine freiwillige Zersetzung, indem sie sich braun färbt und unter Wasseraufnahme theilweise in Ammoniumformat sich verwandelt:

$$HCN + 2 H_2O = NH_4 CHO_2$$
.

Durch rasches Erhitzen erhält man aus dem Ammoniumformat wieder Blausäure und Wasser.

Die Blausäure ist das heftigste Gift, sowohl als Gas eingeathmet, oler sonst in den Körper gebracht, wirkt sie fast augenblicklich tödtlich. Selbst die verdünnte Säure, welche als Medicament dient, ist nur mit grösster Vorsicht zu gebrauchen. Als Gegengift dient verdünnte Ammoniakflüssigkeit.

Kaliumcyanid oder Cyankalium, KCN oder KCy. Dieses Salz entsteht durch Synthese auf verschiedene Art, wie schon früher erwähnt wurde, es bildet sich ferner beim Zusammenschmelzen thierischer Substanzen mit Pottasche und beim Erhitzen von Kalium im Cyangase, worin dasselbe mit rothem Liehte zu Cyankalium verbrennt. Man stellt es gewöhnlich dar durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd mit Blausäure oder durch Schmelzen von entwässertem gelben Blutlaugensalz in einem eisernen Tiegel. Dieses zersetzt sich hiebei in Cyankalium, Kohlenstoffeisen und Stickstoff:

$$K_4 \text{ Fe } (C N)_6 = 4 K C N + Fe C_2 + N_2.$$

Durch Auflösen trennt man es vom Kohlenstoffeisen. Es bildet farblose Würfel, schmilzt leicht zu einer krystallinisch erstarrenden weissen Masse, ist zerfliesslich, leicht löslich im Wasser und verdünnten Alkohol. Es reagirt stark alkalisch, wird schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt und riecht daher nach Blausäure. An feuchter Luft nimmt es Wasser auf und verwandelt sich in Kaliumformat, unter Abgabe von Ammoniak:

$$KCN + 2 H_2O = KCHO_2 + NH_3$$
.

Daher riecht es auch etwas nach Ammoniak.

Es ist wie alle einfachen Cyanide, besonders aber wegen seiner grossen Löslichkeit, eines der heftigsten Gifte. Beim Schmelzen an der Luft oder mit Metalloxyden erleidet es Oxydation, wobei sich Kaliumeyanat bildet und die Oxyde reducirt werden. Hierauf beruht seine Anwendung bei Löthrohrproben. Es bildet mit Gold- und Silbercyanid lösliche Doppelsalze, welche zum Vergolden und Versilbern verwendet werden. Ausserdem findet es in der Photographie und Galvanoplastik Anwendung.

Quecksilbercyanid, Hg (CN)2, erhält man durch Auflösen von

Quecksilberoxyd in Blausäure und Eindampfen der Lösung in farblosen luftbeständigen Prismen, welche sich im Wasser leicht lösen und beim Erhitzen in metallisches Quecksilber und Cyangas zerfallen; dabei bleibt eine braune Substanz zurück, welche eine polymere Verbindung des Cyans, Paracyan, ist. Das Quecksilbereyanid ist ebenfalls

höchst giftig.

Die Alkalicyanide gehen mit den Cyaniden des Eisens, Kobalts, Platins eigenthümliche Doppelverbindungen ein, worin sich die letzteren Metalle durch die gewöhnlichen Reagentien nicht mehr nachweisen lassen, wie im Kaliumferrocyanid 4 KCy + FeCy2, Kaliumferrideyanid 6 KCy + Fe2Cy6, Kaliumplatincyanid 2 KCy + PtCy2 etc. Dies hat zu der Ansicht geführt, dass diese Verbindungen das Eisen etc. nicht als selbstständiges Element, sondern als Bestandtheil von zusammengesetzten Radicalen enthalten, bestehend aus Eisen etc. und den Elementen des Cyans. Darnach ist also in den Ferrocyanverbindungen das vierwerthige Radical Ferrocyan: FeCy6, in den Ferrideyanverbindungen das sechswerthige Radical Ferrideyan: Fe2Cy12, in den Platincyanverbindungen das zweiwerthige Radical Platincyan: PtCy4 enthalten. Die oben erwähnten Verbindungen schreibt man daher: K4 FeCy6, K6 Fe2Cy12 und K2 PtCy4. Diese Verbindungen sind nicht giftig.

## Ferrocyanverbindungen.

Kaliumferrocyanid oder Ferrocyankalium,  $K_4$  Fe  $Cy_6$ , gewöhnlich gelbes Blutlaugensalz genannt, wird im Grossen dargestellt, indem man Pottasche in einem dickwandigen eisernen Kessel schmilzt und in die geschmolzene Masse stickstoffhaltige thierische Stoffe, z. B. Lederabfälle, Hornspähne, getrocknetes Blut, Haare etc. mit Eisenspähnen gemengt in kleinen Portionen einträgt. Hiebei bildet sich Kaliumcyanid und der Schwefel der thierischen Stoffe vereinigt sich mit dem Eisen zu Schwefeleisen. Wird die geschmolzene Masse dann mit warmem Wasser ausgelaugt (Blutlauge), so bildet sich unter Entwicklung von Wasserstoff Blutlaugensalz, indem das Cyankalium auf das Schwefeleisen und das noch vorhandene metallische Eisen einwirkt:

1.  $6 \text{ KCy} + \text{FeS} = \text{K}_4 \text{ FeCy}_6 + \text{K}_2 \text{ S}$ 

2.  $6 \text{ KCy} + \text{Fe} + 2 \text{ H}_2 \text{ O} = \text{K}_4 \text{ FeCy}_6 + 2 \text{ KOH} + \text{H}_2$ .

Durch Eindampfen der Lauge erhält man Krystalle, welche man durch Umkrystallisiren reinigt.

Das Kaliumferrocyanid krystallisirt mit 3aq in gelben, wachsglänzenden, leicht spaltbaren, grossen tafelförmigen Krystallen des quadratischen Systems. Es verliert beim Erhitzen auf 100° sein Krystallwasser und wird in der Glühhitze unter Bildung von Cyankalium zersetzt. Von kalter verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, mit kochender verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Blausäure. Es löst sich im Wasser sehr leicht auf, die Lösung gibt mit Ferrosalzen einen hellblauen, an der Luft dunkler werdenden Niederschlag, mit Ferridsalzen einen dunkelblauen (Berlinerblau) und mit Kupfersalzen einen braunen Niederschlag (Hattchet Braun) von Ferrocyankupfer Cu<sub>2</sub> Fe Cy<sub>6</sub>. Daher findet die Lösung von Ferrocyankalium in der analytischen Chemie Anwendung als empfindliches Reagens auf Ferro-, Ferrid- und Kupfersalze. Ebenso findet es in der Färberei, Zeugdruckerei und zur Darstellung anderer Cyanverbindungen häufige Verwendung.

Durch Zersetzen von Ferrocyankalium mit concentrirter Salzsäure erhält man Ferrocyan wasserstoffsäure, H, FeCy6, in weissen

löslichen Krystallen, die sich an der Luft blau färben.

Kaliumferridcyanid oder Ferridcyankalium, K<sub>6</sub> Fe<sub>2</sub> Cy<sub>12</sub>, auch rothes Blutlaugensalz genannt, erhält man, indem man in eine kaltgesättigte Lösung von Ferrocyankalium so lange Chlor einleitet, bis ein Tropfen der Flüssigkeit mit Eisenchlorid keinen blauen Niederschlag mehr gibt. Das Chlor führt hier die Ferroverbindung in eine Ferridverbindung über:

$$2 K_4 Fe Cy_6 + Cl_2 = K_6 Fe_2 Cy_{12} + 2 KCl.$$

Durch langsames Verdampfen erhält man schöne hyacinthrothe rhombische Krystalle, welche sich im Wasser leicht lösen. Die Lösung gibt mit Ferridsalzen keinen, aber mit Ferrosalzen einen dunkelblauen Niederschlag. Wird ebenfalls in der Färberei verwendet.

Berlinerblau. Fe<sub>4</sub> (Fe Cy<sub>6</sub>)<sub>3</sub>. Mischt man die Lösungen von Ferrocyankalium und Eisenchlorid oder eines anderen Ferridsalzes, so entsteht ein schön dunkelblauer Niederschlag:

$$3 K_{4} \ddot{F} e Cy_{6} + 2 Fe_{2} Cl_{6} = 12 KCl + Fe_{4} (\ddot{F} e Cy_{6})_{3},$$

welcher beim Trocknen eine dunkelblaue Masse von muschligem Bruche gibt, die beim Reiben Kupferglanz annimmt. Es ist in Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Oxalsäure mit schön blauer Farbe auf. Mit Kalilauge wird das Berlinerblau unter Bildung von Eisenhydroxyd und Ferroeyankalium braun gefärbt.

Turnbullsblau. Fe<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub> Cy<sub>12</sub> wird erhalten durch Fällung eines Ferrosalzes mit rothem Blutlaugensalz als schön dunkelblauer Niederschlag, welcher die grösste Aehnlichkeit mit dem Berlinerblau zeigt:

$$K_6 \text{ Fe}_2 Cy_{12} + 3 \text{ Fe} Cl_2 = 6 \text{ KCl} + \text{Fe}_3 \text{ Fe}_2 Cy_{12}.$$

Das Turnbullsblau unterscheidet sich vom Berlinerblau dadurch, dass es durch Kalilauge schiefergrau gefärbt wird.

Berlinerblau und Turnbullsblau werden als Malerfarben benützt.

## Platincyanverbindungen.

Die Platincyanverbindungen  $M_2$  Pt  $Cy_4$  zeichnen sich durch ihre leichte Krystallisirbarkeit und ihr prachtvolles Farbenspiel aus, die meisten zeigen Dichroismus oder Trichroismus. Sie gehören zu den schönsten chemischen Präparaten. Den besten Ausgangspunkt für die Darstellung der Platincyanverbindungen bildet das **Platinocyankalium**  $K_2$  Pt  $Cy_4$  oder das Platinocyanbarium BaPt  $Cy_4$ . Das erstere erhält man durch Aufösen von Platinchlorür in Cyankalium:  $4 \ K \ Cy + Pt \ Cl_2 = 2 \ K \ Cl + K_2 \ Pt \ Cy_4$ . Es krystallisirt aus der farblosen Lösung in gelben himmelblauschillernden Prismen.

Das **Platinocyanbarium** erhält man, wenn man ein Gemenge von Bariumcarbonat, Platinchlorür und einer grösseren Menge Wassers mit Blausäure vermischt:

$$2 \text{ Ba C O}_3 + \text{Pt Cl}_2 + 4 \text{ H Cy} = \text{Ba Pt Cy}_4 + 2 \text{ H}_2 \text{ O} + 2 \text{ C O}_2 + \text{Ba Cl}_2$$

Die filtrirte Lösung gibt beim Eindampfen gelbe, violettschillernde Krystalle.

Aus diesem stellt man die schönste Platincyanverbindung, das Platincyanmagnesium Mg Pt Cy<sub>4</sub>, durch Wechselzersetzung mit Magnesiumsulfat dar. Aus der fast farblosen Lösung krystallisirt es in rothen quadratischen Prismen, welche an den Seitenflächen goldkäfergrün und an den Endflächen violett schillern.

## Nitroprussidverbindungen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Ferrocyankalium entsteht eine Reihe eigenthümlicher Verbindungen, welche man Nitroprusside nennt. Das bekannteste darunter, das Natriumnitroprussid, Na $_2$  Fe Cy $_5$  NO + 2 aq erhält man, wenn man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter kochender Salpetersäure oxydirt, mit Natriumcarbonat neutralisirt eindampft, wobei dann beim Erkalten zuerst Salpeter, dann das Natriumnitroprussid in rubinrothen Krystallen auskrystallisirt. Seine Lösung gibt mit löslichen Schwefelmetallen eine prachtvoll purpurrothe Färbung, welche aber bald wieder verschwindet. Es dient deshalb als empfindliches Reagens auf Schwefelmetalle.

## Oxy- und Sulfosäuren des Cyans und ihre Salze.

Cyansäure, HCNO oder HCNO oder CNOH, erhält man durch Destillation der Cyanursäure, deren Dampf man in einer stark abgekühlten Vorlage verdichtet. Sie ist eine farblose, stechend riechende, nur unter O<sup>0</sup> beständige Flüssigkeit. Bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sie sich unter freiwilliger Erhitzung und heftigem Aufschäumen in eine polymere Modification, das Cyanmelid, welches eine weisse, porcellanartige Masse bildet. In wässeriger Lösung zersetzt sich die Cyansäure allmählig in Kohlensäure und Carbamid (Harnstoff):

$$2 \text{ HCNO} + \text{H}_2 \text{ O} = \text{CO}_2 + \frac{\text{CO}}{\text{H}_2} \text{N}_2$$

Die Cyanate entstehen bei der Oxydation der Cyanide durch Erhitzen an der Luft oder mit Metalloxyden, Braunstein, Bleioxyd etc. Wird die Cyansäure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren abgeschieden, so zerfällt sie in Kohlensäure und Ammoniak:

$$HCNO + H_2O = CO_2 + NH_3$$
.

Cyanursäure, Tricyansäure, H<sub>3</sub> C<sub>3</sub> N<sub>3</sub> O<sub>3</sub> oder H<sub>3</sub> O<sub>3</sub> ist eine Polymerie der Cyansäure, und entsteht beim vorsichtigen Erhitzen des Harnstoffs, bis die Ammoniakentwickelung aufgehört hat. Sie ist krystallisirbar und wird beim Erhitzen in Cyansäure verwandelt.

Ammoniumcyanat, NH<sub>4</sub>.CNO oder  $\begin{bmatrix} NH_4\\CN \end{bmatrix}$ O, erhält man durch Wechselzersetzung von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat, oder wenn die Dämpfe von Cyansäure mit trocknem Ammoniak zusammenkommen, als feste, weisse Masse. Beim Erhitzen oder in wässriger Lösung geht es in eine isomere Verbindung, in Carbamid oder Harnstoff über.

Harnstoff, Carbamid, CH<sub>4</sub> N<sub>2</sub> O oder CO H<sub>2</sub> N<sub>2</sub>, findet sich im

Harn und einigen anderen thierischen Flüssigkeiten. Er ist das Zersetzungsproduct der stickstoffhaltigen Gewebe des Thierkörpers. Der Harnstoff entsteht auch beim Erhitzen des Ammoniumcarbonats in zugeschmolzenen Röhren auf 140°, unter Austritt von Wasser:

$$(N H_4)_2 C O_3 = C H_4 N_2 O + 2 H_2 O.$$

Um den Harnstoff aus Harn darzustellen, dampft man diesen zur Syrupconsistenz ein, setzt nichtrauchende Salpetersäure zu, wobei sich schwer löslicher, salpetersaurer Harnstoff bildet, dieser wird mit Bariumcarbonat zersetzt und der Harnstoff mit starkem Alkohol ausgezogen. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung erhält man Harnstoffkrystalle. Am häufigsten stellt man ihn durch Erhitzen des Ammoniumcyanats dar.

Der Harnstoff bildet nadelförmige Krystalle, ist leicht im Wasser löslich, schmeckt kühlend wie Salpeter. Seine Lösung reagirt neutral, er verbindet sich aber leicht mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Er geht auch mit Metalloxyden und Metallsalzen Verbindungen ein; unter diesen ist die Verbindung mit Quecksilbernitrat unlöslich und dient um die Menge Harnstoff im Harne quantitativ zu bestimmen.

Erhitzt man Harnstoff mit Wasser auf 100°, so geht er unter Aufnahme von Wasser in Ammoniumcarbonat über. Für sich erhitzt verwandelt er sich in Cyanursäure, durch salpetrige Säure wird er in Kohlensäure, Wasser und Stickstoff zersetzt:

Knallsäure,  $H_2$   $C_2$   $N_2$   $O_2$  oder CN Diese Säure, welche ein Cyan enthaltender Nitrokörper ist, ist nur in ihren Verbindungen den knallsauren Salzen bekannt. Löst man 1 T. Quecksilber in 12 T. Salpetersäure und setzt allmählig 12 T. Alkohol zu, so tritt eine heftige Reaction ein, welche man durch weiteren Zusatz von 12 T. Alkohol mässigt. Nach Aufhören der Reaction scheidet sich Knallquecksilber: Hg  $C_2$   $N_2$   $O_2$  ab. Dasselbe bildet gelblich weisse Krystalle, welche im trocknen Zustande durch einen gelinden Stoss explodiren. Sie werden mit 1/3 Salpeter gemengt, als Entzündungsmasse in den Zündhütchen angewendet. Ebenso wird das Knallsilber  $Ag_2$   $C_2$   $N_2$   $O_2$  dargestellt, welches noch leichter explodirt.

**Sulfocyansäure**, HCNS oder  $\binom{H}{CN}S$ , ist analog der Cyansäure.

Ihre Salze, die Sulfocyanate, werden durch Zusammenschmelzen der Cyanide mit Schwefel erhalten, z.B. das Kaliumsulfocyanat, (Rhodankalium) KCNS, durch Zusammenschmelzen von Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz mit Schwefel. Es krystallisirt in langen, wasserhellen Nadeln, welche im Wasser sehr leicht löslich sind. Mit sauren Lösungen von Ferridsalzen gibt es eine dunkelblutrothe Färbung. Daher es als Reagens auf Ferridsalze Anwendung findet.

Mit Mercuridnitrat gibt es einen weissen Niederschlag von Quecksilbersulfocyanat, Hg (CNS)<sub>2</sub>, der im trocknen Zustande angezündet, unter starkem Aufblähen verbrennt, und dabei einen äusserst voluminösen Rückstand hinterlässt. Es dient zur Erzeugung der sog. Pharaoschlangen.

An die Cyanverbindungen schliesst sich die Harnsäure,  $C_5 H_4 N_4 O_3$  oder  $C_5 H_2 N_4 O_3^{\dagger} O_2$ . Diese findet sich in geringer Menge im Harn, in manchen Harnsteinen, in reichlichster Menge aber in den Excrementen der Schlangen und Vögel (Guano). Man stellt sie aus dem Guano dar, indem man denselben mit Natronlauge kocht, die filtrirte Lösung des so gewonnenen harnsauren Natriums siedend heiss in verdünnte heisse Schwefelsäure giesst. Die dadurch gefällte Harnsäure wird ausgewaschen und getrocknet.

Sie bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver; wegen dieser Schwerlöslichkeit sondert sie sich zuweilen von selbst aus dem Harne aus, und bildet die Harnsteine. Beim Erhitzen zersetzt sie sich in Harnstoff, Cyanursäure, Cyanwasserstoff, Ammoniumcarbonat etc. Mit Salpetersäure erhitzt gibt sie verschiedene Producte, unter diesen auch Purpursäure; welche mit Ammoniak eine schön purpurrothe Verbindung, das Murexyd gibt. (Murexydprobe).