
II. Ueber einige Stickstoffverbindungen; von Justus Liebig.

Die nachfolgende Abhandlung umfaßt eine Reihe von neuen Verbindungen, deren Entstehung eben so sonderbar und merkwürdig ist, als ihr Verhalten und ihre Eigenschaften. Diese Verbindungen enthalten die Elemente der organischen Körper; sie haben in Beziehung auf ihre Veränderungen und Zersetzungen mit keiner Klasse eine größere Aehnlichkeit, als mit der Klasse der thierischen Substanzen.

Die Untersuchung und Beschreibung fertig gebildeter organischer Verbindungen, so wichtig sie auch an und für sich ist, kann über die Gesetze, nach welchen Veränderungen und Zersetzungen in der organischen Natur vor sich gehen, wenig Aufschluß geben; wir müssen hauptsächlich diese Verwandlungen zu erforschen suchen, und in dieser Beziehung kann in der organischen Chemie nur der analytische Weg zum Ziele führen.

Wir sind in diesem Theile der Chemie noch weit von dem scharf begränzten Standpunkte der anorganischen entfernt; jeder neue Körper findet in letzterer seinen Platz, seine Entdeckung ist die Geschichte seiner Verbindungen. Mit der einfachen Thatsache von der Natur des Broms kannte man alle Verbindungen die es einging. Aber auch die organischen Körper, so mannigfaltig sie seyn mögen, stehen zu einander ebenfalls in festen und begränzten Beziehungen, sie sind Glieder einer und derselben Kette, von welcher wir bis jetzt nur hier und da eine kleine Strecke verfolgen konnten. Jede neue Beobachtung, jeder neue Versuch, welche Anomalien er auch darbieten mag, giebt aber immer neue Anhaltspunkte zur Entwicklung dieses Zusammenhanges ab. Das Oxamid, früher eine isolirt

stehende Thatsache, ist zu einem Glied in einer consequenten Reihe von Erscheinungen geworden; die Zersetzung einiger Salze auf trockenem Wege hat über die trockne Destillation ganz befriedigende Aufschlüsse gegeben. Auf diese Weise werden nach und nach alle Erscheinungen in den Verbindungen und Verhältnissen der organischen Körper, jeder von diesen Körpern wird seinen Platz in dem Systeme finden.

Der Weg zu organischen Untersuchungen kann kein anderer als der analytische seyn; nur die Elementaranalyse kann dem Gange Sicherheit, kann den Folgerungen und Schlüssen Festigkeit geben. Ich will keineswegs dem Werth der qualitativen Untersuchung entgegentreten; allein diese vermehrt die Masse unserer Kenntnisse, ohne ihrem Gehalt das Geringste zuzusetzen; sie unterstützt unbestimmte Beobachtungen und läßt uns über das wahre Verhalten in Ungewißheit. Wir können durch Behandlung einer organischen Materie, der Galle z. B., mit den verschiedenartigsten Agentien eine Reihe von Körpern abscheiden, deren Anzahl und Eigenschaften mit der Natur der Substanzen, aus denen sie hervorgegangen sind, in augenscheinlichem Widerspruch stehen. Die Analyse allein kann hier entscheiden, welche von diesen Körpern Erzeugnisse der Stoffe sind, die man darauf einwirken liefs; sie beweist mit unumstößlicher Gewißheit, auf welche Weise Veränderungen vor sich gegangen sind, und welche Körper daran Antheil genommen haben.

Unsere Einsicht in die geheimnißvollen Processe der Ernährung etc. des thierischen Organismus wird eine ganz andere Bedeutung gewinnen, wenn, anstatt uns zu begnügen die in den verschiedensten Organen vorkommenden Stoffe in zahlreiche andere Verbindungen zu zerlegen, Verbindungen, deren Eigenschaften uns nichts lehren, wenn wir, ohne auf diese Eigenschaften Rücksicht zu nehmen, ihren Veränderungen und Verwandlungen Schritt vor Schritt durch die Elementaranalyse folgen.

Indem wir auf diese Weise von einem Ringe zum andern gelangen, nähern wir uns ohne Zweifel dem Punkte immer mehr, von welchem die Kette ausgeht, so unendlich weit er auch entfernt seyn mag; allein wir nähern uns.

Wir wissen, daß der Sauerstoff der Luft zu dem Blute bei dem Athmungsprocesse in einer bestimmten Beziehung steht; wir weisen die Veränderungen nach, welche die Luft erleidet, und beobachten die Erscheinungen, die in der Lunge vor sich gehen; wenn es aber der Chemie nicht gelingt, in dem thierischen Körper alle Veränderungen in den Organen und den damit in Wechselwirkung kommenden Stoffen zu verfolgen und Einsicht in dieselben zu erlangen, so lobnt es sich nicht der Mühe sich damit zu beschäftigen; so viel halte ich für gewiß: der Weg, den man zeither eingeschlagen hat, zersplittert die Kräfte, ohne reellen Gewinn zu bringen.

In den Versuchen, welche ich jetzt beschreiben will, habe ich die Veränderungen zu verfolgen gesucht, welchen ein ternär zusammengesetzter Körper unter gewissen Umständen unterliegt; ich habe diese Veränderungen rein analytisch behandelt, und in vielen anderen Beziehungen wird man deshalb die Versuche sehr unvollkommen finden. Dieser Körper ist das Schwefelcyan.

Die thierischen und vegetabilischen Körper sind ebenfalls ternär zusammengesetzte Atome, und wenn man auch unter diesen bis jetzt keine gefunden hat, die mit den folgenden in einer bestimmten Beziehung stehen, so ist auf der andern Seite vollkommen gewiß, daß die Modificationen und Zersetzungen, die sie durch die gewöhnlichen Reagenzien erfahren, auf dieselbe oder auf eine ähnliche Art vor sich gehen.

Wenn man durch eine Auflösung von Schwefelcyankalium einen Strom Chlorgas leitet, oder statt dessen mit verdünnter Salpetersäure kocht, so schlägt sich ein hochgelber pulvriger Körper nieder, dessen Zusammensetzung mit der des Radikals der Schwefelblausäure identisch ist;

ich habe ihn deshalb in einer früheren Arbeit als Schwefelcyan betrachtet.

In trockenem Zustande erhitzt, zerlegt sich dieses Schwefelcyan; man erhält eine beträchtliche Menge Schwefel und Schwefelkohlenstoff, und es bleibt eine citronengelbe pulvrige Substanz zurück, welche den Ausgangspunkt der folgenden Versuche bildet.

Dieser Körper ist schon vor mir von Berzelius bei Destillation des Schwefelcyanquecksilbers beobachtet worden; er bemerkte die Feuerbeständigkeit desselben, indem er fand, daß er weniger flüchtig sey als Zinnober.

Das Schwefelcyanquecksilber liefert die nämlichen Producte wie das Schwefelcyan, nur daß man, anstatt Schwefel, Schwefelquecksilber erhält. Es ist klar, da sonst kein anderes Product bei diesen Zersetzungen als Schwefel, Schwefelkohlenstoff und der gelbe Körper erhalten wird, daß letzterer reicher an Stickstoff seyn muß als das Cyan, indem ein Theil seines Kohlenstoffs, mit Schwefel verbunden, weggeht.

In der That enthält dieser Körper, nachdem er bis zum Rothglühen erhitzt worden, keinen Schwefel; er ist im Wasser und allen indifferenten Flüssigkeiten unlöslich und wird davon nicht verändert.

Einer Temperatur ausgesetzt, bei welcher grünes Bouteillenglas weich wird, zerlegt er sich in reines Cyangas und Stickgas, und zwar werden von 4 Vol. des Gasgemenges 3 Vol. durch Kali absorbirt, während reines Stickgas zurückbleibt.

Wird er mittelst Kupferoxyd verbrannt, so erhält man Kohlensäure und Stickgas im Verhältniß = 3:2.

Ueber seine Zusammensetzung kann man darnach nicht zweifelhaft seyn, der Art ihrer Bildung nach enthält diese Substanz nur Stickstoff und Kohlenstoff.

6 At. Kohlenstoff	453,622	39,36
-------------------	---------	-------

8 - Stickstoff	708,144	60,64
----------------	---------	-------

Die Entstehung dieses Körpers aus dem Schwefel-

cyan erklärt sich leicht; von 4 At. Schwefelcyan $= 8C + 8N + 8S$ geben 2 At. Schwefelkohlenstoff $= 2C + 4S$ und 4 At. Schwefel (4S) hinweg, und es bleibt aller Stickstoff in Verbindung mit 6 Kohlenstoff zurück.

Wenn man diesen Körper, den ich *Melon* nennen will, in trockenem Chlorgas erhitzt, so entsteht eine weißse flüchtige Verbindung von starkem, die Augen heftig ergreifendem Geruch. Dieselbe Substanz scheint sich zu bilden, wenn man 2 Th. Quecksilberchlorid mit 1 Th. Schwefelcyankalium zusammen erhitzt, bei einer schwachen Erwärmung wirken beide unter Schmelzung heftig auf einander; es entsteht ein starkes Aufblähen unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff.

Mit Kalium erhitzt, verbindet sich das Melon damit unter Feuererscheinung; es entsteht eine leicht schmelzbare durchsichtige Masse; sie ist in Wasser auflöslich, die Auflösung besitzt einen bittermandelartigen Geschmack, enthält aber keine Spur kleesaurer oder einer Cyanverbindung, sie bringt in Metallsalzen Niederschläge, welche aber keine Aehnlichkeit mit Cyanverbindungen haben, hervor. Die Auflösung selbst wird bei Zusatz von Säuren zerlegt, und es wird ein weißer Körper in voluminösen Flocken niedergeschlagen, der in einem Ueberschusse von Alkali leicht löslich ist.

Bei Verbindung des Melons mit Kalium bemerkt man einen schwachen Ammoniakgeruch, dessen Entstehung ohne Zweifel von dem Wasserstoff einer kleinen Quantität Steinöl herrührt, von dem das Kalium nicht befreit werden kann.

Wie die eben erwähnten Eigenschaften zeigen, besitzt das Melon mit keiner Klasse von Körpern eine größere Aehnlichkeit als mit der Klasse, die wir Radikale nennen.

Ich habe gesucht mir größere Mengen dieser Substanz durch Zerlegung von Schwefelcyankalium mittelst Chlor auf trockenem Wege zu verschaffen. Die Producte

dieser Zersetzung sind aus einer früheren Arbeit ¹⁾ schon bekannt. Wenn man Schwefelcyankalium in trockenem Chlorgas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so geht bei einem gewissen Zeitpunkte eine heftige Zersetzung vor sich: es erhebt sich ein dicker rother Dampf, der sich in rothen nicht krystallinischen Blättchen an die Wände der Retorte anlegt, dabei erzeugt sich Chlorschwefel und das von Serullas entdeckte, bei gewöhnlicher Temperatur feste Chlorcyan.

Bei gelindem Erwärmen in Chlorgas, besonders wenn die Wärme nicht über den Schmelzpunkt des Schwefelcyankaliums getrieben wird, destillirt im Anfang Chlorschwefel, begleitet von einer anderen Verbindung, ab, und zuletzt bemerkt man Chlorcyan, das sich im Halse der Retorte in langen Nadeln anlegt.

Der Rückstand in der Retorte hinterläßt, nachdem man das entstandene Chlorkalium durch Waschen entfernt hat, eine hellgelbe, in trockenem Zustande leichte und pulvrige Substanz, die nach dem Glühen in ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften mit dem Melon identisch ist.

Mit Aetzkalilauge erhitzt, löst sich das Melon langsam und mit beständiger Ammoniakentwicklung auf; noch während dem Kochen, reichlicher beim Erkalten, sieht man in der Flüssigkeit eine Menge langer, seidenartiger, durchsichtiger Krystalle entstehen, zu welchen zuletzt die ganze Masse erstarrt. Wie die Entwicklung von Ammoniak schon andeutet, muß die Substanz, welche hier mit dem Kali eine Verbindung eingegangen ist, weniger Stickstoff enthalten als das Melon selbst; sie kann keine Oxydationsstufe desselben seyn. In Salpetersäure löst sich das Melon ebenfalls auf; man bemerkt beim Kochen ein beständiges Aufbrausen, ohne Entwicklung von Salpetergas oder nur einer geringen Menge. Aus der sehr sauren Flüssigkeit, welche Ammoniak enthält, krystallisirt

1) Poggendorff's Annalen, Bd. XV S. 445.

in langen Nadeln eine besondere Säure, auf deren nähere Untersuchung, so wie auf die des vorhergehenden Kalisalzes, ich später zurückkommen werde.

Zur Darstellung von möglichen Verbindungen des Melons mit Wasserstoff oder Sauerstoff gaben diese Wege keine Hoffnung; ich habe durch directe Zersetzung der Schwefelblausäure diesem Zweck näher zu kommen gesucht.

Es ist bekannt, daß durch Destillation des Schwefelcyankaliums mit Schwefelsäure ein Theil der abgeschiedenen Schwefelsäure zerlegt wird; man bemerkt, daß das Destillat Schwefelwasserstoff und Blausäure enthält, und im Rückstande findet man ein anderes Product, einen hellgelben pulverigen Körper, der zum Theil in Wasser oder in sauren und alkalischen Flüssigkeiten auflöslich ist. Mit der Säure findet man ferner Ammoniak verbunden. Gewöhnlich schreibt man diese Zersetzung einer Reaction der Bestandtheile der Schwefelblausäure auf die Schwefelsäure zu; allein, welche Säure man auch nehmen mag, Phosphorsäure, Klee- oder Salzsäure, man bemerkt stets, daß ein Theil der Schwefelblausäure auf dieselbe Weise sich zersetzt. Um diese Säure ganz rein zu haben, giebt es, beiläufig bemerkt, keine andere Methode, als die von Berzelius, nach welcher Schwefelcyansilber durch Schwefelwasserstoffsäure oder sehr verdünnte Salzsäure zerlegt wird. Obgleich mich diese Zersetzung meinem Zwecke, nämlich eine Wasserstoffverbindung unter ihren Producten zu finden, nicht näher gebracht hat, so will ich sie doch mit einigen Worten beschreiben.

Wenn man in einer tubulirten Retorte, welche mit einem Kühlapparate verbunden ist, Schwefelcyankalium schmilzt und getrocknetes salzsaures Gas darüber leitet, so wird dieses Salz mit großer Heftigkeit zerlegt. Wöhler hat schon gefunden, daß die Schwefelblausäure in freiem Zustande für sich nicht bestehen kann; sie zerlegt sich

sich größtentheils in eine feste Substanz, welche den Hals der Retorte mit einer dicken Masse überzieht; sie ist dunkelroth, scharlachroth, rothgelb und stellenweis hochgelb gefärbt. Es entwickelt sich bei dieser Zersetzung kein permanentes Gas. Leitet man das überschüssige salzsaure Gas, ohne es abzukühlen, in Wasser, so erwärmt sich letzteres wie gewöhnlich, aber man sieht bei einer gewissen Temperatur ein förmliches Aufwallen, wie in einer siedenden Flüssigkeit, entstehen. Wird das Gas hingegen stark abgekühlt und das Wasser kalt gehalten, so sieht man darin Schwefelkohlenstoff in großen klaren Tropfen niederfallen. Das Aufwallen in dem erwärmten Wasser wird allein durch die Verflüchtigung dieses Körpers veranlaßt. Das vorgeschlagene Wasser wird von aufgenommener Salzsäure sehr sauer; es enthält Spuren eines krystallinischen gelben Körpers, und liefert beim Abdampfen krystallisirten Salmiak. Während der ganzen Operation bemerkt man einen starken Geruch nach Blausäure.

Die feste rothe Masse, die sich in dem Retortenhalse absetzt, verbreitet an feuchter Luft saure Dämpfe, welche Eisensalze röthen; sie ist in Weingeist vollkommen löslich, die Auflösung ist roth, reagirt nicht sauer und besitzt einen knoblauchartigen Geruch. Durch diese Eigenschaft, die, wie es scheint, von einer Zersetzung begleitet ist, unterscheidet sich diese Substanz wesentlich von dem gelben pulverförmigen Schwefelcyan, welches vom Alkohol nicht aufgenommen wird.

Aber auch in Wasser ist dieses Product auflöslich, beim Kochen wird davon eine beträchtliche Menge aufgenommen, indem das Wasser sehr sauer wird. Bei dem ersten Erhitzen entsteht in dem Wasser ein Aufbrausen wie von Entwicklung einer gasförmigen Substanz, welches so lange anhält, als die Auflösung dauert; was hier weggeht ist kein Gas, sondern Schwefelkohlenstoff, der selbst dann zum Vorschein kommt, wenn die feste Sub-

stanz zur Vertreibung des mechanisch anhangenden Schwefelkohlenstoffs vorher erhitzt worden war.

Beim Erkalten der rothgelb gefärbten Auflösung, welche auf Eisensalze die bekannte Färbung der Schwefelblausäure hervorbringt, schlägt sich ein rothgelber pulveriger Körper nieder, der ausgewaschen nicht auf Pflanzenfarben reagirt; er löst sich in heißem Wasser leicht auf und kann unverändert daraus wieder erhalten werden. Diese Auflösung fällt salpetersaures Silber in gelben dicken Flocken, die, in der Flüssigkeit erhitzt, schwarz oder schwarzgrün werden, während sich ein Gas entwickelt.

Darnach besitzt dieser Körper Aehnlichkeit mit dem von Wöhler entdeckten Schwefelwasserstoffcyan; allein letzteres ist in Wasser bei weitem weniger leicht löslich und seine Zersetzung mit Silbersalzen ist ungleich rascher, jedenfalls scheint die Zusammensetzung beider ähnlich zu seyn.

Da dieser Körper Schwefel in beträchtlicher Menge enthält, und ich kein Product wahrnehmen konnte, was auf eine supponirte Wasserstoffverbindung des Melons schließen liefs, so habe ich mich nicht weiter damit beschäftigt.

En anderer Weg, nämlich die trockne Destillation von schwefelblausaurem Ammoniak oder Schwefelcyanammonium, hat mich von meinen ursprünglichen Versuchen ganz abgeführt; ich hatte gehofft, unter den Producten dieses Salzes eine Melonwasserstoffsäure, verbunden mit Ammoniak zu finden; das Hauptproduct derselben ist aber ein neuer Körper, durch dessen Behandlung mit Alkalien und Säuren eine Reihe neuer Verbindungen entsteht, die ich jetzt beschreiben will.

Verhalten des Schwefelcyanammoniums bei der trocknen Destillation.

Die Darstellung des Schwefelcyanammoniums im trocknen Zustande ist, seiner Zerfließlichkeit wegen, mit Schwierigkeiten verknüpft, und da ein Gemenge von Schwefelcyankalium mit Salmiak durchaus das nämliche Resultat giebt, so ist bei allen folgenden Versuchen, wo von der Destillation dieses Salzes die Rede ist, ein Gemenge von 2 Th. Salmiak mit 1 Th. Schwefelcyankalium verstanden.

Dieses Salz ist, beiläufig bemerkt, genau zusammengesetzt wie Harnstoff, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist, man wird die Aehnlichkeit beider Formeln in die Augen fallend finden:



Schon bei einer Temperatur, welche den Siedpunkt des Wassers um einige Grade übersteigt, zerlegt sich dieses Salz, und diese Zersetzung ist um so vollständiger, je weniger man sich beeilt die Temperatur zu steigern.

Bei der ersten Einwirkung des Feuers entwickelt sich eine beträchtliche Menge Ammoniakgas; nach einiger Zeit bemerkt man Schwefelkohlenstoff, und man sieht in dem Halse der Retorte eine Menge Krystalle von Schwefelammonium.

Die Quantität des Ammoniaks ist so beträchtlich, daß aller Schwefelkohlenstoff als Gas diesem beigemischt bleibt und sich nicht verdichtet; wenn man aber die Ausgangsröhre des Kühlapparates, den man mit der Retorte verbunden hat, in Wasser leitet, so sieht man mit jeder Gasblase Ammoniak, die sich verdichtet, einen Tropfen Schwefelkohlenstoff zu Boden fallen. Man wird es nicht ohne Vortheil finden, letzteren bei dieser Zersetzung zu sammeln, denn man erhält davon beinahe den vierten Theil vom Gewicht des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Während des ganzen Verlaufs der Destillation entwickelt sich kein beständiges Gas, das Schwefelcyanammonium zerlegt sich gänzlich in Ammoniak, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und in einen neuen Körper, welcher mit Chlorkalium und überschüssigem Salniak gemengt in der Retorte zurückbleibt.

Der Rückstand ist weißgrau; durch anhaltendes Waschen wird er von den beigemengten Salzen vollkommen befreit. In diesem Zustande ist er in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich; er enthält keinen Schwefel unter seinen Bestandtheilen, aber häufig ist ihm Schwefel mechanisch beigemengt, wenn das zu seiner Darstellung angewendete Schwefelcyankalium zu stark geschmolzen worden war, in welchem Falle sich etwas Schwefeleber bildet. Dieser Schwefel läßt sich aber als gelbes schweres Pulver durch bloßes Schlemmen abscheiden.

Dieser Körper, den ich *Melam* ¹⁾ nennen will, wird bei starker Hitze zersetzt; es entwickelt sich Ammoniak, ein geringer krystallinischer Sublimat, und es bleibt ein gelber Rückstand, der beim Glühen in Cyan und Stickgas zerfällt. Nur so lange erhitzt, bis er gelb geworden ist, giebt dieser Rückstand, mit Kali gekocht, das nämliche krystallinische Kalisalz, was ich beim Melon erwähnt habe.

Durch dieses Verhalten wird es ersichtlich, daß das Melam in dem Zustande, in welchem es nach der Zersetzung des Schwefelcyanammoniums zurückbleibt, zur Analyse nicht anwendbar ist, weil stets eine Portion davon, besonders an den Stellen der Retorte, die dem Feuer am nächsten waren, die nämliche Veränderung erlitten hat.

Aus dem Grunde nun, um die Zersetzung des Me-

1) Ich enthalte mich, Gründe für die Namen anzuführen, denen man in dieser Abhandlung begegnet; sie sind, wenn man will, aus der Luft gegriffen, was den Zweck genau so gut erfüllt, als wären sie von der Farbe oder einer Eigenschaft abgeleitet.

lans durch die Hitze möglichst zu verhüten, habe ich eine viel grössere Menge Salmiak damit gemengt, als der Rechnung nach nöthig gewesen wäre. Den Salmiak, den man seiner zähen Beschaffenheit wegen nicht gut in ein feines Pulver verwandeln kann, erhält man leicht in dieser Beschaffenheit, wenn man eine heisse concentrirte Lösung dieses Salzes in eine Flasche bringt und bis zum Erkalten heftig schüttelt.

Das Melan wird von einer mäßig concentrirten Kalilauge beim Kochen aufgelöst, und nach und nach vollständig zersetzt. Wenn aber die Flüssigkeit, noch ehe alles Melan verschwunden ist, filtrirt wird, so schlägt sich daraus ein weißes, schweres, körniges Pulver nieder, welches diesen Körper im reinen Zustande darstellt; durch fortgesetztes Kochen würde es ebenfalls verschwunden seyn. Diesen Niederschlag aus der heißen alkalischen Auflösung habe ich benutzt, um seine Zusammensetzung anzumitteln.

In Hinsicht auf alle Analysen der folgenden Körper, habe ich zu bemerken, daß die Methode des Hrn. Gay-Lussac zur Bestimmung des Stickstoffs vollkommen ausreichend gewesen ist. Durch Anwendung von sehr fein zertheiltem metallischem Kupfer, bei sehr langsam fortschreitender Verbrennung, konnte die Bildung des Salpetergases vollkommen vermieden werden. Bei der Verbrennung habe ich ferner das Verfahren der HH. Dumas und Pelletier, um alle Luft aus dem Apparate auszutreiben, sehr zweckmäßig gefunden. Nachdem nämlich das Kupferoxyd vor dem Gemisch in völliges Glühen gebracht worden war, erhitzte man das Gemisch in dem hinteren verschlossenen Ende der Verbrennungsröhre, eine Länge von $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll zuerst bis zum Glühen. Das Gas, was sich dabei entwickelte, und das alle atmosphärische Luft des Apparates vor sich hertrieb, wurde nicht aufgefangen. Die Verbrennung wurde alsdann wie gewöhnlich fortgesetzt. Die hinreichend scharfen Con-

trolen, die ich bei diesen Körpern anzuwenden vernochte, ließen mir keinen Zweifel, daß alle übrigen weniger einfachen Wege überflüssig waren.

Durch die qualitative Analyse des bei der Verbrennung des Melams mit Kupferoxyd erhaltenen Gasgemisches wurde Stickstoff und Kohlensäure in dem Verhältniß = 11 : 12 erhalten. Das Atomverhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff ist mithin = 6 : 11. Es wurden ferner erhalten:

I. 0,618 Grm. Substanz 0,680 Kohlensäure u. 0,224 Wass.

II. 0,639 - - 0,706 - - 0,222 -

Dies gibt für 100 Th. folgende Verhältnisse:

	I.	II.	Berechnet.	Atom.
Kohlenstoff	30,4249	30,5501	30,8116	6
Wasserstoff	4,0275	3,8601	3,7724	9
Stickstoff	65,5475	65,5898	65,4160	11

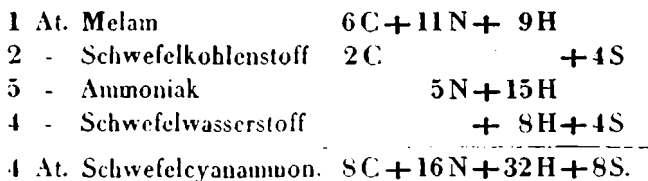
Seiner Darstellung nach kann das Melam, außer Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff, keinen anderen Bestandtheil enthalten; auch ohne das relative Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure auszumitteln erhält man die nämliche Zusammensetzung, wenn nach der Bestimmung des Wassers und Kohlenstoffs der Stickstoff als Complement der verbrannten Menge der Substanz genommen wird.

Eine qualitative Analyse des bei der Destillation von Schwefelcyanammonium zurückbleibenden unreineren Körpers, von dem oberen Theile des Gemisches genommen, gab in Volumtheilen:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{N} + \text{CO}_2 & 99 & ; \quad 92 \quad ; \quad 101 \\
 \text{N} & 48 & ; \quad 43,5 \quad ; \quad 49 \\
 \hline
 \text{N} : \text{C} & = & 5,5 : 6
 \end{array}$$

also genau dasselbe Verhältniß wie im reinen Melam, so daß man über die Identität beider nicht zweifelhaft seyn kann.

Die Zusammensetzung $C_6 N_{11} H_9$ erklärt die Bildung des Melam saus dem Schwefelcyanammonium vollkommen; aus 4 Atomen des letzteren $C_8 N_{16} H_{32} S_8$ erhält man folgende Producte:



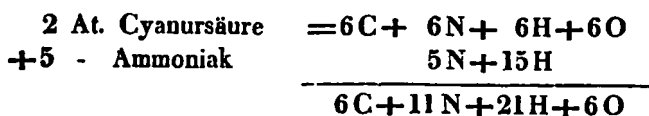
Man hat in allen Versuchen von Melam und Schwefelkohlenstoff sehr nahe die Quantität erhalten, welche die Formel, der Rechnung nach, anzeigt.

Die Zersetzung des Melams durch Säuren ist sehr sonderbar. Wenn man diesen Körper mit concentrirter Salpetersäure (1,413) kocht, bis völlige Auflösung erfolgt ist, so erhält man nach dem Erkalten eine Menge durchsichtiger Krystalle, welche alle Eigenschaften einer Säure besitzen. Diese Krystalle haben, aus Säuren krystallisirt, dieselbe Form wie die wasserfreie Cyanursäure, und, aus Wasser krystallisirt, die Krystallform der wasserhaltigen. Die aus Wasser krystallisirte Säure enthält denselben Gehalt an Krystallwasser und bildet die nämlichen Salze wie die Cyanursäure; diese Salze, so wie die Säure selbst, haben ferner die nämliche Zusammensetzung, es ist mit einem Wort ganz reine Cyanursäure.

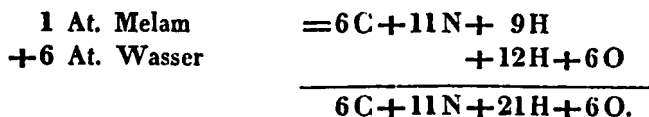
Bei dieser Zersetzung, bei welcher durch keine andere Säure das nämliche Product hervorgebracht wird, bemerkt man keine Entwicklung von Salpetergas; man findet aber in der Salpetersäure eine beträchtliche Menge Ammoniak, und aus dieser Ammoniakbildung erklärt sich die Entstehung der Cyanursäure vollkommen.

1 At. Melam $C_6 N_{11} H_9$ giebt 5 At. Stickstoff ab, welche mit 15 At. Wasserstoff 5 At. Ammoniak bilden. Zu den 9 Atomen Wasserstoff, welche in der Substanz enthalten sind, treten mithin noch 6 At., welche nur das

Wasser der Salpetersäure liefern kann, aber der Sauerstoff, der mit diesen 6 At. Wasserstoff zu Wasser verbunden war, vereinigt mit den 6 At. Kohlenstoff und 6 At. Stickstoff (=6 At. Cyan), bildet 3 At. Cyansäure, die durch weitere Aufnahme von 3 At. Wasser 2 At. Cyanursäure ($=C_3N_3H_3O_3$) bilden.



enthalten die Elemente von



Mit Kalihydrat *geschmolzen* verhält sich das Melam genau wie gegen Salpetersäure, nur dafs hierbei nicht cyanursaures Kali, sondern cyansaures entsteht. Die Masse bläht sich heftig auf, liefert eine grofse Menge Ammoniak, und zuletzt bleibt, wenn man genug Melam zugesetzt hat, vollkommen neutrales cyansaures Kali, welches leicht und ohne Schäumen schmilzt, und nach dem Erkalten zu einer durchsichtigen krystallinischen Masse erstarrt.

Das rohe unreine Melam, so wie es die Destillation des Schwefelcyanammoniums liefert, würde ein sehr gutes Mittel abgeben, um sich leicht und schnell grofse Mengen cyansaures Kali darzustellen; wir lernen aber noch einige Körper kennen, die sich für diesen Zweck noch besser eignen.

Wenn man Melam, oder was für diesen Zweck das Nämliche ist, den rohen Körper mit Salzsäure kocht, so löst er sich vollständig auf, die Auflösung enthält Ammoniak, und einen neuen Körper, auf dessen Untersuchung ich zurückkommen werde. Verdünnte Schwefelsäure verhält sich wie Salzsäure; allein concentrirte Schwe-

felsäure erzeugt neben Ammoniak ein anderes Product, sehr ähnlich dem vorhergehenden, aber in seiner Zusammensetzung und seinem Verhalten von ihm verschieden.

Man wird es, wie ich glaube, bemerkenswerth finden, daß hier ein und derselbe Körper mit drei verschiedenen Säuren, ohne davon etwas aufzunehmen, drei verschiedene Producte liefert; bei organischen Verbindungen bemerkt man dieselbe Erscheinung, ohne daß sie sich aber bei allen so leicht verfolgen läßt.

Kocht man Melam mit einer mäsig starken Kalilauge, bis daß es völlig verschwunden ist, und dampft die klare Auflösung ab, so sieht man, bei einem gewissen Punkte, glänzende Blättchen in der Flüssigkeit entstehen, deren Menge beträchtlich zunimmt, wenn man sie jetzt erkalten läßt.

Die über diesen Krystallen stehende Flüssigkeit enthält davon kaum noch Spuren; sie giebt, mit Säuren neutralisirt, oder mit Salmiak oder kohlensaurem Ammoniak versetzt, einen dicken, weißen, aufgequollenen Niederschlag, einen neuen Körper, identisch, wie wir sehen werden, mit dem, der durch Behandlung des Melams mit Salzsäure entsteht.

Dampft man die Lauge weiter ab, ohne sie zu neutralisiren oder mit Salzsäure zu versetzen, so bilden sich darin lange feine Nadeln; es ist das nämliche Kalisalz, welches durch Behandlung des Melons oder des bis zum Gelbwerden erhitzten Melams mit Kali gebildet wird. Dieses Kalisalz ist kein Zersetzungsproduct des Melams, denn es bildet sich nur dann, wenn man den rohen Körper genommen hat; es entsteht von derjenigen Portion desselben, welche durch die Hitze bei seiner Darstellung in die gelbe Substanz verwandelt worden war, neben Ammoniak, was sich während des ganzen Verlaufs der Auflösung entwickelt.

Der eben erwähnte krystallinische Körper, den ich *Melamin* nennen will, ist eine wirkliche Basis, ähnlich

den organischen Basen, die erste, deren Bildung und Entstehung sich leicht bis zu ihrem Ursprunge verfolgen läßt.

M e l a m i n.

Zur Darstellung dieser Substanz nimmt man den ausgewaschenen Rückstand der Destillation von zwei Pfund Salmiak mit einem Pfund Schwefelcyankalium, übergießt ihn mit einer Auflösung von zwei Unzen geschmolzenem Kalihydrat in drei bis vier Pfund Wasser und erhält das Ganze beim Sieden oder nahe bei dieser Temperatur, bis die Flüssigkeit hell geworden ist. Nach drei Tagen ist die Auflösung meistens vollendet.

Während des Kochens verwandelt sich die Farbe des rohen Körpers in eine weißgelbliche, die Flüssigkeit wird wie Milch und ihre Consistenz vermehrt sich; von Zeit zu Zeit ersetzt man das verdampfte Wasser durch Hinzugießen einer Kalilauge von derselben Stärke. Nachdem die Flüssigkeit klar geworden ist, wird sie filtrirt, und die Lauge bei gelinder Wärme abgedampft, bis man in derselben glänzende Blättchen bemerkt. Man läßt sie nun langsam erkalten, wäscht die gebildeten Krystalle mit Wasser mehrmals ab und reinigt sie vollständig durch mehrmaliges Krystallisiren.

Das Melamin erhält man auf diese Weise vollkommen rein, und in ziemlich großen farblosen Krystallen, welche einen sehr starken Glasglanz besitzen.

Die Krystalle sind Rhomben-octaëder, bei welchen die Winkel in zwei Kanten, die man als Endkanten betrachten kann, $75^{\circ} 6'$ und $115^{\circ} 4'$ betragen. Die angegebenen Winkel sind nicht für sehr genau zu halten, da die Beschaffenheit der Fläche keine genaue Messung erlaubte. Die Krystalle sind spaltbar parallel den geraden Abstumpfungen der schärferen Seitenecken; die Spaltungsflächen sind glänzend, aber unterbrochen, die Krystalle weiß und wenig durchscheinend. An der Luft sind

sie unveränderlich und enthalten kein Krystallwasser. In kaltem Wasser ist das Melamin schwer, in kochendem leichter auflöslich; von Aether und Alkohol wird es nicht aufgenommen. In der Wärme verknistern die Krystalle und schmelzen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Bei stärkerer Hitze zieht sich die geschmolzene Substanz an den Wänden der Röhre herauf, ohne zu sublimiren; wenn ein Theil davon auf eine glühende Stelle des Glases herabfließt, so wird es zersetzt, es entwickelt sich Ammoniak, und es bleibt ein citronengelber Rückstand, der beim Glühen, indem er völlig verschwindet, Cyan und Stickgas liefert.

Das Melamin verbindet sich mit allen Säuren, und bildet damit wohl charakterisirte Salze, die ohne Ausnahme eine schwach saure Reaction besitzen; es bildet aber basische Doppelsalze, die vollkommen neutral sind. Aus diesem Grunde gehen dem Melamin und den Melaminsalzen die gewöhnlichen Reactionen der Basen, auf Pflanzenfarben ab. Erhitzt man es mit Salmiakauflösung, so wird Ammoniak ausgetrieben, indem es sich mit der Salzsäure vereinigt; schwefelsaure, salpetersaure, Kupferoxyd-, Zink-, Eisen-, Mangansalze etc. werden von einer wässrigen Auflösung des Melamins zersetzt, indem die Oxyde niedergeschlagen werden; meistens verbindet es sich mit einer Portion der Säure und dem Oxyd zu einem basischen Doppelsalze. Ueber die Klasse, in welche dieser Körper gehört, kann man nach diesem Verhalten nicht ungewiß seyn.

Das Melamin enthält keinen Sauerstoff; mit Kalium zusammengeschmolzen entsteht unter Feuererscheinung und Ammoniakentwicklung ein schmelzbares, im Wasser auflösliches Salz, welches alle Eigenschaften der Verbindung zeigt, die durch Melon (C_6N_8) und Kalium unter denselben Umständen gebildet wird. Mit Kalihydrat geschmolzen, entsteht cyanursaures Kali und ebenfalls, wenn Melamin im Ueberschuß genommen wird, Melonkalium.

In der qualitativen Analyse gab das Melamin ein Gasgemenge, welches Stickstoff und Kohlensäure in folgenden Volumverhältnissen enthielt:

$\text{CO}_2 + \text{N}$	127 ; 83 ; 97
N	64 ; 41,5 ; 49

$$\text{CO}_2 + \text{N} : \text{N} = 307 : 154,5.$$

Dies sind genau gleiche Volumina Stickgas und Kohlensäure. Die Kenntniss des relativen Atomverhältnisses im Stickstoff und Kohlenstoffgehalte des Melamins giebt, nach Ausmittlung des Wasserstoffs, allein schon vollkommene Gewissheit über seine Zusammensetzung. Ich habe in einem besonderen Versuche noch den Kohlenstoff desselben bestimmt.

- I. 1,345 Grm. Melamin lieferten 0,581 Grm. Wasser
 II. 0,717 - - - - - 0,314 - -
 und 0,738 Kohlensäure.

Darnach enthält dieser Körper:

I.	II.
	28,4606 Kohlenstoff
4,7997 Wasserstoff	4,8657 Wasserstoff
	66,6736 Stickstoff.

Mit Zugrundlegung des aus seiner Verbindung mit Säuren ausgemittelten Atomgewichtes ist die theoretische Zusammensetzung des Melamins folgende:

	In 100.
6 C = 458,622	28,7411
12 N = 1062,216	66,5674
12 H = 74,877	4,6915
	<hr/> 1595,715.

Man wird sogleich bemerken, daß sich diese Form durch eine ungleich einfachere, nämlich durch $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$, ausdrücken läßt; letztere Formel bezeichnet genau die Zusammensetzung eines Cyanamids ähnlich dem Oxamid; unter anderen Umständen liefs sich dieser Formel viel-

leicht der Vorzug geben; allein gegen ihre Richtigkeit spricht sein Mischungsgewicht, so wie es die Analyse der Salze giebt, und die Existenz eines wirklichen, aus Chlorcyan und Ammoniak dargestellten Cyanamids, dessen Eigenschaften mit denen des Melamids keine Aehnlichkeit haben.

Das Melamin wird beim starken Erhitzen mit concentrirter Schwefel- oder Salpetersäure, durch erstere ohne Schwärzung zersetzt; die Säure nimmt Ammoniak auf. Das andere Product dieser Zersetzung ist die nämliche Substanz, die durch Einwirkung derselben concentrirten Säuren auf Melam entsteht, und die ich früher erwähnt habe.

Verdünte Säuren haben auf das Melamin keine andere Wirkung, als dafs sie sich damit verbinden.

Zu Schwefelsäure besitzt Melamin eine ziemlich starke Verwandtschaft; eine sehr geringe Menge freier Schwefelsäure wird in einer Flüssigkeit augenblicklich durch einen häufigen, sehr schwerlöslichen, krystallinischen Niederschlag angezeigt, der in heifsem Wasser löslich ist, und daraus beim Erkalten in feinen kurzen Nadeln krystallisirt.

Salpetersaures Melamin erhält man leicht, wenn man zu einer concentrirten heifsen Lösung von Melamin in Wasser so lange Salpetersäure zusetzt, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einer weichen, aus langen, feinen, seiden-glänzenden Nadeln bestehenden Masse; das Salz verändert sich nicht an der Luft. — Dieses Salz liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs wie 6 : 7; darnach enthält es 14 At. Stickstoff.

Oxalsaures Melamin ist in kaltem Wasser noch schwerlöslicher als das salpetersaure; ich habe dieses Salz einer Analyse unterworfen, es liefert verbrannt Kohlensäure und Stickgas im Verhältnifs = 8 : 6. Neben dem Volumverhältnifs dieser beiden Gase, die durch Verbren-

nung des salpetersauren Melamins erhalten worden sind, giebt diese Bestimmung eine vollkommene Zuverlässigkeit über sein Atomgewicht. In dem oxalsauren Melamin sind zu 6 At. Kohlenstoff der Base 2 At. durch die Kleesäure hinzugekommen, das ursprüngliche Verhältniß des Stickstoffs hingegen unverändert geblieben; in dem salpetersauren Melamin ist umgekehrt der Stickstoff der Substanz durch 1 Vol. dieses Körpers von der Salpetersäure vergrößert worden.

0,972 oxalsaures Melamin gaben ferner 0,327 Wasser und 0,985 Kohlensäure.

Dies giebt, mit Zugrundlegung der obigen Stickstoffbestimmung, in 100:

		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	28,0206	28,2968	8
Stickstoff	48,6739	49,1538	12
Wasserstoff	3,9379	4,0424	14
Sauerstoff	19,5676	18,5070	4

oder es besteht aus:

$$\begin{array}{rclcl}
 1 \text{ At. Melamin} & = 6\text{C} + 12\text{N} + 12\text{H} & & = 1595,715 \\
 1 \text{ - Kleesäure} & = 2\text{C} + & + 3\text{O} & = 452,875 \\
 1 \text{ - Wasser} & & 2\text{H} + 1\text{O} & = 112,479 \\
 \hline
 & 8\text{C} + 12\text{N} + 14\text{H} + 4\text{O} & & = 2161,069
 \end{array}$$

Essigsaures Melamin ist im Wasser leicht löslich, krystallisirt in breiten, biegsamen, langen, quadratischen Blättern; bei 100° verliert es einen Theil seiner Säure.

Phosphorsaures Melamin ist in heißem Wasser leicht löslich; beim Erkalten einer mäsig concentrirten Auflösung erstarrt sie zu einer festen, weißen, aus concentrisch gruppirten feinen Nadeln bestehenden Masse.

Ameisensaures Melamin ist leichtlöslich, krystallisirbar.

Ich habe erwähnt, daß die Salze der schweren Metalloxyde durch eine Auflösung von Melamin zersetzt

werden, indem das niederfallende Oxyd mit einem Theil der Säure und dem Fällungsmittel eine Doppelverbindung eingeht. Wenn man eine heisse Auflösung von Melamin mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so entsteht sogleich ein weißer krystallinischer Niederschlag, der sich beim Erkalten noch vermehrt; er läßt sich umkrystallisiren ohne Veränderung; seine Analyse hat die Zusammensetzung der Melaminsalze vollkommen bestätigt.

Das Salz lieferte bei der Verbrennung ein Gasgemenge, welches in 13 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 7 Vol. Stickstoff enthielt, also genau wie im salpetersauren Melamin.

Ferner hinterließen 0,8315 Grm. — 0,3065 metallisches Silber, und 1,035 Grm. gaben 0,458 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

Darnach enthält dieses basische Doppelsalz in 100 Th.:

		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	12,2357	12,3143	6
Stickstoff	33,0639	33,2747	14
Wasserstoff	2,0182	2,0104	12
Sauerstoff	13,0940	13,4253	5
Silberoxyd	38,5882	38,9753	1

oder:

1 At. Melamin	= 6C + 12N + 12H	= 1595,715
1 - Salpeters.	= 2N + 5O	= 677,036
1 - Silberoxyd	=	AgO = 1451,607
<hr/>		
6C + 14N + 12H + 5O + AgO		= 3724,358

So wie aus der Analyse des oxalsauren Melamins hervorgeht, enthalten die Salze dieser Base, welche durch Sauerstoffsäuren gebildet werden, wie die Ammoniaksalze, eine gewisse Menge Wasser; in den basischen Doppelsalzen fehlt aber dieses Wasser, und wir sehen es hier durch eine entsprechende Menge eines schweren Metalloxydes vertreten.

Das Verhalten des Melamins bei seiner Zersetzung

durch concentrirte Säuren, an die es Ammoniak abgiebt, macht wohl die Frage, ob es nicht eine Ammoniakverbindung seyn könne, sehr natürlich; allein es kann aus Ammoniak und dem Körper, der neben Ammoniak hierbei entsteht, nicht wieder zusammengesetzt werden; es bildet sich ferner in einer sehr alkalischen Flüssigkeit, löst sich in einer Kalilauge noch leichter auf wie im Wasser und krystallisirt daraus ohne die geringste Veränderung. Ammoniak, so wie wir diesen Körper kennen, ist mithin nicht darin enthalten.

A m m e l i n.

Das andere Product, welches zugleich mit dem Melamin bei der Auflösung des Melams in kaustischem Alkali erzeugt wird, bleibt in dem Kali aufgelöst, man erhält es daraus leicht durch Sättigen mit einer Säure, wozu man am besten Essigsäure nimmt, weil es von Mineralsäuren im Ueberschuß wieder aufgelöst wird; Kohlensaures Ammoniak, Salmiaklösung fällen es ebenfalls aus der alkalischen Auflösung.

Man erhält einen sehr voluminösen weissen, nicht krystallinischen Niederschlag, den man auswäscht und in verdünnte Salpetersäure trägt; sie löst ihn leicht und in Menge auf. Die Auflösung giebt, etwas durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten große, lange, farblose oder schwach gelbliche quadratische Säulen, aus denen man den Körper rein gewinnt, wenn man diese Krystalle in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden, wieder auflöst, und mit Aetzammoniak oder kohlensauren Alkalien fällt. Es wird ferner erhalten, wenn man das rohe Melam mit Salzsäure kocht und die Auflösung mit Ammoniak niederschlägt.

Dieser neue Körper, den ich Ammelin nennen will, ist ausgewaschen und trocken blendend weiß, krystallinisch, wenn er mit Ammoniak gefällt wurde, im Wasser, Weingeist und Aether nicht löslich, in fixen ätzen-

den

den Alkalien und den meisten Säuren mit Leichtigkeit auflöslich; beim Erhitzen entwickelt er ein krystallinisches Sublimat, Ammoniak; er wird citronengelb, und giebt bei weiterem Erhitzen, so wie alle Körper, die ich zeitlier beschrieben habe, Cyangas und Stickgas, indem er ohne Rückstand verschwindet.

Gegen Säuren spielt dieser Körper die Rolle einer Base; allein seine basischen Eigenschaften sind ungleich weniger scharf ausgedrückt wie beim Melamin; er bildet mit den meisten Säuren krystallisirbare Salze, allein diese werden beim Uebergießen mit reinem Wasser theilweise zersetzt, indem eine saure Verbindung sich auflöst und Ammelin in Gestalt eines weissen Pulvers zurückbleibt; Ammoniaksalze werden davon beim Kochen nicht zersetzt, aber es bildet mit sehr vielen anderen Salzen, basische Doppelsalze, ähnlich den Melamindoppelsalzen.

Beim Verbrennen des Ammelins mit Kupferoxyd erhält man ein Gasgemenge, welches in 11 Volumtheilen 6 Vol. Kohlensäure und 5 Vol. Stickgas enthält.

Zu den folgenden Analysen ist eine Portion Ammelin genommen worden, welche aus der salpetersauren Auflösung durch Ammoniak, eine andere, welche durch kohlen-saures Natron gefällt worden war. Das durch Ammoniak gefällte Ammelin besitzt einen Seidenglanz, der dem andern abgeht; die Analyse zeigt aber, daß diese Verschiedenheit in der Zusammensetzung nicht gesucht werden kann.

I. 0,761 Grm. Ammelin lief. 0,788 Kohlens. u. 0,272 Wass.
 II. 1,223 - - - 1,259 - - 0,437 -
 III. 0,604 - - - 0,618 - - 0,216 -
 in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet	At.
Kohlenstoff	28,6317	28,4647	28,2916	28,5532	6
Stickstoff	55,2617	54,9393	54,6052	55,1102	10
Wasserstoff	3,9713	3,9701	3,9735	3,8848	10
Sauerstoff	12,1351	12,6259	13,1297	12,4517	2

Das Ammelin der dritten Analyse war aus rohem Melam durch Auflösen in Salzsäure und Fällung mit Ammoniak dargestellt. Das salpetersaure Ammelin wird, wie ich erwähnt habe, durch Wasser theilweise zerlegt; die Auflösung ist sauer, und giebt beim Abdampfen das nämliche Salz wie vorher, welches beim Uebergießen mit Wasser auf dieselbe Art in Ammelin und in saures Salz zerlegt wird. Bei jedesmaligem Umkrystallisiren muß man deshalb der Auflösung einige Tropfen Salpetersäure zusetzen. Man kann Ammelin oder salpetersaures Ammelin in concentrirter Salpetersäure auflösen, kochen und abdampfen, ohne daß der Körper davon verändert wird. Trocken erhitzt, zerlegt sich aber das salpetersaure Salz leicht; man erhält Salpetersäure, salpetersaures Ammoniak, oder seine Zersetzungsproducte, Stickoxydul und Wasser, und es bleibt ein weißer Körper zurück, der sich in Säuren wohl leicht auflöst, aber damit keine Salze mehr bildet.

Das salpetersaure Ammelin giebt, verbrannt, Stickgas und Kohlensäure im Verhältniß wie 1 : 1 ;

- I. 0,3645 Grm. salpeters. Ammelin gaben 0,107 Wasser
und 0,252 Kohlens.
II. 1,770 - - - 0,501 Wasser
und 0,738 Kohlens.

Dies giebt in 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	19,11639	18,9181	19,1435	6
Stickstoff	44,2755	43,8163	44,3384	12
Wasserstoff	3,2616	3,1449	3,1672	12
Sauerstoff	33,3466	34,1207	33,3509	8

oder:

$$\begin{array}{lcl}
 1 \text{ At. Ammelin} & = & 6 \text{ C} + 10 \text{ N} + 10 \text{ H} + 2 \text{ O} = 1606,200 \\
 1 - \text{ Salpetersäure} & = & 2 \text{ N} \quad \quad + 5 \text{ O} = 677,036 \\
 1 - \text{ Wasser} & = & 2 \text{ H} + 1 \text{ O} = 112,479 \\
 \hline
 & & 6 \text{ C} + 12 \text{ N} + 12 \text{ H} + 8 \text{ O} = 2395,715
 \end{array}$$

Das salpetersaure Ammelin giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen Niederschlag von derselben Beschaffenheit wie das Melamin; er ist weiß, krystallinisch, verliert beim Trocknen kein Wasser, giebt, verbrannt, Stickgas und Kohlensäure in dem nämlichen Raumverhältnisse wie das einfache salpetersaure Salz.

0,746 Grm. hinterließen 0,259 metallisches Silber

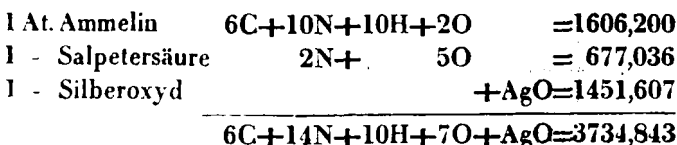
1,211 - - - - - 0,431 - - - - -

0,799 Grm. lieferten 0,127 Wasser und 0,367 Kohlensäure.

Das basische Doppelsalz enthält demnach in 100:

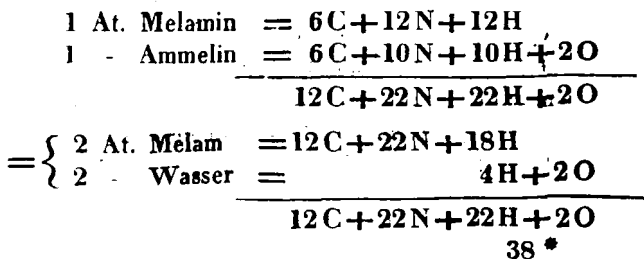
		Berechnet.	Atome.
Kohlenstoff	12,7016	12,2796	6
Stickstoff	29,4159	28,4410	12
Wasserstoff	1,7660	1,6707	10
Sauerstoff	17,9865	18,7426	7
Silberoxyd	38,1300	38,8670	1

oder:

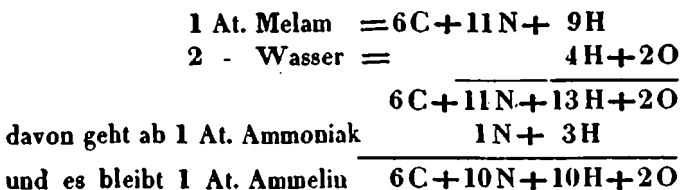


Nach der Kenntniss von der Zusammensetzung des Melamins und Ammelins ist es leicht, die Zerlegung des Melams und die Bildung dieser beiden Producte zu erklären.

Aus 2 At. Melam entstehen unter Zutritt von 2 At. Wasser 1 At. Melamin und 1 At. Ammelin.



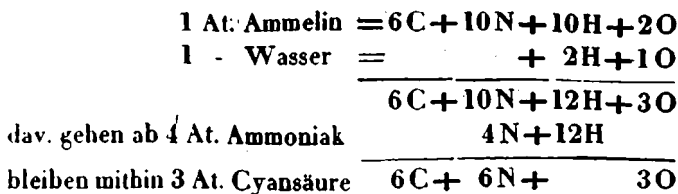
Beim Kochen mit Salzsäure entsteht Ammelin aus Melam, indem 2 At. Wasser hinzutreten, während 1 At. Ammoniak von der Säure aufgenommen wird.



Wenn man trocknes Ammelin mit Kalihydrat zusammenschmilzt, so entsteht ein heftiges Aufblähen unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserdampf; nach Beendigung dieser Reaction hat man ein klares leichtflüssiges Salz, welches nach dem Erkalten zu einer weissen, durchscheinenden, krystallinischen Masse gesteht. Dieses Salz ist reines cyansaures Kali, ohne die geringste Einmengung irgend eines anderen Körpers; es ist ganz neutral, wenn man einen kleinen Ueberschuss von Ammelin dem schmelzenden Kali zugesetzt hatte. Es löst sich mit Leichtigkeit in Wasser auf; diese Auflösung wird durch Zusatz von Säuren auf die bekannte Art zersetzt; beim Abdampfen entwickelt sie Ammoniak und hinterlässt kohlen-saures Kali. Zu allem Ueberflusse habe ich das Kalisalz in Weingeist umkrystallisirt, die erhaltenen Krystalle mit salpetersaurem Silberoxyd zersetzt und in dem erhaltenen weissen Niederschlage das Silber bestimmt.

0,822 Grm. dieses trocknen Silbersalzes hinterliessen 0,592 Silber; darnach ist seine Zusammensetzung identisch mit dem cyansauren Silberoxyd.

Die Bildung der Cyansäure aus dem Ammelin beim Schmelzen mit Kali erklärt sich leicht. Beim Zutritt von 1 At. Wasser entstehen aus 1 At. Ammelin 3 At. Cyansäure und 4 At. Ammoniak.



Ammelin.

Wenn man Ammelin oder Melam in concentrirter Schwefelsäure auflöst und die Auflösung mit Weingeist vermischt, so wird daraus ein dicker weißer Niederschlag erhalten, welcher durch Waschen mit Wasser vollständig von aller Säure befreit werden kann. In der Schwefelsäure findet man Ammoniak. Man erhält denselben Körper, wenn man salpetersaures Ammelin bis zu dem Punkte erhitzt, wo die weiche breiartige Masse wieder fest wird.

Er wird ferner gebildet, wenn man Melamin in concentrirte Salpetersäure bringt und damit bis zur Auflösung kocht.

Kocht man den rohen Körper (unreines Melam) mit verdünnter Schwefelsäure, so löst er sich größtentheils auf, die Auflösung liefert, gelinde abgedampft, krystallisiertes schwefelsaures Ammelin, welches bei weiterem Abdampfen und Kochen wieder unter Bildung des neuen Körpers zersetzt wird.

Aus einer von den oben erwähnten Auflösungen kann man diese Verbindung mit kohlensauen Alkalien oder mit Weingeist niederschlagen; in seinen physischen Eigenschaften löst er sich von dem vorübergehenden nicht unterscheiden; er ist weiß, pulverförmig etc., aber er besitzt keine basischen Eigenschaften mehr; er löst sich zwar leicht in Säuren auf, und man erhält, hauptsächlich aus der salpetersauren Auflösung, bei dem Abkühlen Krystalle, allein diesen wird durch Weingeist und Wasser

die Säure vollständig entzogen. Seine Zusammensetzung ist ferner von der des Ammelins verschieden.

Mit Kupferoxyd verbrannt liefert er Kohlensäure und Stickgas im Volumverhältniß $= 6:4,5$, im Atomverhältniß mithin $= 6:9$; es wurde ferner erhalten:

I. Aus 0,8496 Grm. Ammelid, dargestellt vermittelst Melamin und Salpetersäure, 0,848 Grm. Kohlensäure und 0,274 Wasser.

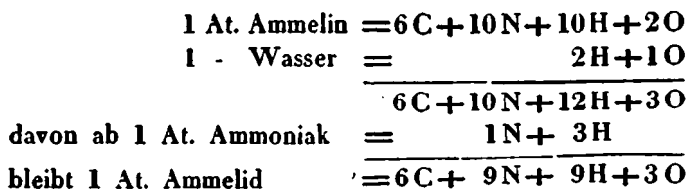
II. 0,584 Ammelid, erhalten aus Melam mit Schwefelsäure, lieferten 0,580 Kohlensäure und 0,190 Wasser.

III. 0,4915 Ammelid, durch Zersetzung von salpetersaurem Ammelin erhalten, gaben 0,490 Kohlensäure und 0,161 Wasser.

Diese Analysen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.	Berechnet.	At.
Kohlenstoff	27,5985	27,4613	27,5661	28,4444	6
Stickstoff	47,9431	47,7024	47,8845	49,4102	9
Wasserstoff	3,5833	3,6149	3,6396	8,5388	9
Sauerstoff	20,8761	21,2214	20,9098	18,6066	3

Die Bildung des Ammelids aus Ammelin durch Schwefelsäure geschieht darnach, indem die Säure unter Mitwirkung von 1 At. Wasser 1 At. Ammoniak erzeugt, mit dem sie sich verbindet.



Die Bildung des Ammelids aus Melam und Melamin geschieht auf eine ähnliche Art; man wird sie sich leicht erklären können.

Die obige Formel, wenn sie vereinfacht wird, läßt sich mit einigen bekannten Verbindungen in Beziehungen bringen; durch $C_2N_3H_3O$ ausgedrückt, repräsentirt sie

ein wasserleeres saures cyansaures Ammoniak, nämlich Harnstoff, der seinen ganzen Wassergehalt und die Hälfte seines Ammoniaks verloren. Diese Vorstellungsweise besteht freilich nur in der Formel; wenn übrigens dieser Körper mit Kalihydrat geschmolzen wird, so erhält man cyansaures Kali und Ammoniak, ohne daß das Wasser des Kalihydrats zur Bildung der Cyansäure, so wie bei dem Ammelin, mitwirkt.

Man bemerkt in den verschiedenen Verwandlungen des Melamins, daß seine basischen Eigenschaften abnehmen, im Verhältniß wie es sich mit Sauerstoff verbindet; wir sehen in den vegetabilischen Basen etwas Aehnliches: Narcotin, Solanin und andere, deren basische Eigenschaften sehr wenig hervorstechend ausgedrückt sind, zeichnen sich, verglichen mit den andern stärkeren Basen, durch einen großen Sauerstoffgehalt aus.

Cyansäure.

Wenn man den gelben pulvrigen Körper, welcher, nach der Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor auf trockenem Wege, mit Chlorkalium gemengt zurückbleibt, mit Wasser auswäscht und alsdann mit Salpetersäure kocht, so löst er sich nach und nach auf, und aus der klaren Auflösung erhält man nach dem Erkalten lange, farblose, durchsichtige Krystalle, welche diese Säure im reinen Zustande darstellen. Es sind geschobene 4seitige Prismen von $95^{\circ} 36'$, die an den Enden mit einer Zuschärfung von $83^{\circ} 24'$ begränzt sind, so daß also eine Zuschärfungsfläche mit einer Seitenfläche einen Winkel von $123^{\circ} 35'$ bildet. Die Krystalle sind parallel der stumpfen Seitenkante sehr vollkommen spaltbar, die Spaltungsflächen sind vollkommen glatt und glänzend, die Krystallflächen dagegen wohl glatt, geben aber durch Spiegelung keine scharf begränzten Bilder, so daß die angegebenen Winkel auch nur als Annäherungen an die wahren Werthe betrachtet werden können. Da nun der Zu-

schärfungswinkel des Endes nach den angegebenen Messungen von dem scharfen Seitenkantenwinkel ($84^{\circ} 24'$) nur um 1° abweicht, die gemessenen Winkel selbst aber nicht für sehr genau gehalten werden können, so könnte es wohl seyn, daß der Unterschied in den Winkeln nur durch Messungsfehler entstanden, beide Winkel also gleich, und die Krystalle Quadratoctaëder wären, zumal da auch die Krystalle zuweilen so erscheinen, wenn die Zuschärfungsflächen des oberen und unteren Endes so weit zusammenrücken, daß sie sich berühren. — Welche Ansicht die richtige ist, werden Messungen, die an besseren Krystallen angestellt sind, lehren.

Um die Zersetzung des Schwefelcyankaliums zu beschleunigen, habe ich es vorthailhaft gefunden, das doppelte Gewicht fein geriebenes Kochsalz damit zu mengen, wodurch dem Chlor eine größere Oberfläche dargeboten wird. Man muß vermeiden, das Schwefelcyankalium zum Schmelzen zu bringen, weil in diesem Falle die Zersetzung unvollständig und die Reaction sehr stürmisch ist. Es ist gut die Retorte mit dem Gemische anfänglich in ein Bad von Chlorcalcium zu setzen, und erst gegen Ende starkes Feuer zu geben.

Im Anfang der Operation destillirt Chlorschwefel ab; zuletzt, wenn die Hitze bis zum Glühen des Bodens der Retorte getrieben wird, setzen sich im Halse lange Nadeln von Chlorcyan an.

Der gelbe Rückstand wird ausgewaschen, und, feucht oder trocken, mit verdünnter oder concentrirter Salpetersäure übergossen. Anfangs entwickelt sich hierbei salpetrige Säure, die ohne Zweifel durch Oxydation von Schwefel gebildet wird, der dem gelben Körper anhängt. Bei fortgesetztem Kochen bemerkt man stets ein Aufbrausen; hat man concentrirte Salpetersäure genommen, so löst sich nach und nach alles auf, indem der Körper immer heller gelb und zuletzt weiß wird; bei verdünnter Salpetersäure verwandelt er sich in weiße perlmutterglän-

zende Schuppen; diese lösen sich ebenfalls vollständig auf, wenn man mehr Wasser binzugießt.

Die Krystalle, die man nach dem Erkalten der sauren Auflösung gewonnen hat, werden mit Wasser so lange ausgewaschen, bis alle Säure entfernt ist; man löst sie alsdann in reinem Wasser auf und läßt dieß langsam erkalten.

Man erhält nun die neue Säure in breiten Blättern, welche einen starken Metall- oder Perlmutterglanz besitzen; sie ist in kaltem Wasser auflöslicher als die Cyanursäure, so daß man durch Abdampfen der Mutterlauge eine neue Quantität gewinnt. Sie enthält Krystallwasser, das sie an warmer Luft leicht und vollständig verliert.

Trocken erhitzt, liefert sie dieselben Producte, welche man von der Destillation der Cyanursäure kennt, nämlich Cyansäurehydrat, das sich sogleich in den bekannten weißen Körper, in die sogenannte unlösliche Cyanursäure, verwandelt.

Die Analyse hat ferner bewiesen, daß sie mit Cyanursäure einerlei procentische Zusammensetzung hat; die krystallisirte Cyanylsäure verliert beim Trocknen 21 Proc. Krystallwasser, genau dieselbe Menge, welche die wasserhaltige Cyanursäure enthält. Sie liefert, mit Kupferoxyd verbrannt, ein Gasgemenge, worin in 3 Vol. 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoff enthalten ist.

Zur Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure wurde eine Portion mit Ammoniak neutralisirt und mit salpetersaurem Silberoxyd niedergeschlagen. Der weiße aufgequollene Niederschlag war vollkommen trocken, pulvrig, nicht krystallinisch.

0,933 dieses cyanyls. Silberoxyds gaben 0,545 Chlorsilber
0,582 - - - - - hinterließen nach dem

Glühen 0,264 glänzend weißes metallisches Silber.

Nach der ersten Analyse ist das Atomgewicht der Säure 1620,07, nach der andern 1626,0.

Das Atomgewicht der Cyanursäure ist 813,585; man

wird bemerken, daß das Mischungsgewicht der neuen Säure genau das Doppelte ist.

I. 0,370 Grm. getrocknete Säure gaben ferner 0,381 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

II. 0,7995 cyanylsaures Silberoxyd lieferten 0,093 Wasser und 0,447 Kohlensäure.

Die Säure besteht mithin in 100 Theilen:

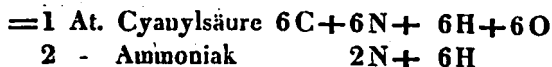
	I.	II.
Kohlenstoff	28,479	29,03
Wasserstoff	2,543	2,44
Stickstoff	32,732	32,86
Sauerstoff	36,246	35,67

Mit Zugrundlegung des aus dem Silbersalz ausgemittelten Atomgewichtes berechnet sich darnach folgende theoretische Zusammensetzung:

	in 100.
6 At. C =	458,622
6 - H =	37,438
6 - N =	531,108
6 - O =	600,000
	<hr/>
	28,1854
	2,3008
	32,6401
	36,8746

1 Atom Cyanylsäure = 1627,1688.

Der gelbe Körper, woraus die Cyanylsäure besteht, ist eine Verbindung von $6C + 8N$. Bei Behandlung mit Salpetersäure entsteht daraus Cyanylsäure, und man findet in der Salpetersäure eine große Menge Ammoniak; letzteres ist gebildet worden aus einem Theile Stickstoff der Substanz und aus Wasserstoff aus dem Wasser der Salpetersäure. In einem Atom des gelben Körpers $= 6C + 8N$ und 6 At. Wasser $= 6O + 12H$ haben wir aber genau die Elemente von neutralem wasserfreien cyanylsauren Ammoniak



1 At. Melon $+ 6$ At. Wasser $6C + 8N + 12H + 6O$.

Wenn sich auch ein Theil des gelben Körpers mit Salpetersäure gänzlich zersetzt, was wahrscheinlich ist, denn man erhält weniger Säure als man sonst erhalten müßte, so kann man kaum daran zweifeln, daß bei derjenigen Portion, welche Cyanylsäure liefert, die Zersetzung nach der angegebenen Formel vor sich geht, obgleich man hieruach nicht einsieht, warum nur Salpetersäure und keine andere zu ihrer Bildung Veranlassung giebt.

Die vollkommene Gleichheit in den Eigenschaften der Cyanylsäure und Cyanursäure giebt der Vermuthung Raum, daß sie beide vielleicht nur der Einmischung einer fremden Substanz ihr so sehr verschiedenes Ansehen verdanken. Dagegen läßt sich nicht viel sagen; man hat diese Meinung einst bei allen isomeren Verbindungen gehabt. Ich glaube übrigens, daß die Analyse eine bemerkbare Einmischung nicht verborgen gehalten hätte, denn die geringen Abweichungen, die man von der theoretischen Zusammensetzung bemerkt, sind die gewöhnlichen Beobachtungsfehler.

Die eine Säure, die Cyanylsäure, wird übrigens sehr häufig in die andere verwandelt; löst man sie in concentrirter Schwefelsäure auf, setzt Wasser zu und krystallisirt die niederfallende Säure in Wasser um, so hat sie ihr perlmutterglänzendes Ansehen und ihre erste Form gänzlich verloren; sie ist in Cyanursäure verwandelt. Meistens erhält man bei der Darstellung beide Säuren zugleich, aber sie lassen sich ihrer ungleichen Löslichkeit wegen leicht von einander trennen. Zuerst krystallisirt Cyanursäure; gießt man nun die Flüssigkeit von den Krystallen ab, sobald perlmutterglänzende Blättchen erscheinen, so erstarrt diese nach dem völligen Erkalten beinahe gänzlich zu einer großblättrigen, sehr glänzenden Masse, die sich ohne Veränderung wieder auflösen und umkrystallisiren läßt.

Ammoniak kann die Cyanylsäure nicht enthalten.

Kalk zeigt es wenigstens nicht an; auch habe ich vergebens versucht, durch Verbindungen von Cyanursäure mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen eine Substanz, ähnlich der Cyanylsäure, hervorzubringen. Alle cyanyl- und cyanursäure Salze werden übrigens zerlegt, wenn sie aus sauren Flüssigkeiten krystallisiren, die Base bleibt mit der Säure verbunden zurück, und die Krystalle, die man erhält, sind reine Cyanursäure oder Cyanylsäure, wenigstens verhalten sich auf diese Weise die Salze, welche diese Säuren mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden. Da nun die Cyanylsäure bei ihrer Darstellung aus einer sehr sauren Flüssigkeit, meistens aus concentrirter Salpetersäure krystallisirt, so kann sie keine beigemengte Base enthalten. Auf das Atomgewicht der Cyanylsäure läßt sich kein entscheidendes Gewicht legen, denn bei der Fällung von salpetersaurem Silberoxyd mittelst cyanylsauren Kalis, habe ich einen Niederschlag von derselben Zusammensetzung wie das cyanursäure Silberoxyd erhalten, so daß es scheint, als ob auch Alkalien die Verwandlung der Cyanylsäure in Cyanursäure bewirken könnten.

Ich muß es anderen Chemikern überlassen, über diese Frage zu entscheiden; jedenfalls ist die Bildung der Cyanursäure unter den gegebenen Umständen merkwürdig genug. Außerdem daß dieser Weg die Cyanursäure bequemer liefert wie der Harnstoff, scheint er, wie ich glaube, zu beweisen, daß die Entstehung einer und derselben Substanz nicht immer an die Existenz eines eigenthümlichen Radikals gebunden ist, sondern daß es dazu nur besonderer Umstände bedarf, die ihrer Bildung nicht hinderlich sind.

Chlorcyan.

Bei der Zerlegung von Schwefelcyankalium durch Chlorgas auf trockenem Wege, geht neben Chlorschwe-

fel Chlorcyan über, welches sich gegen Ende des Versuchs, wenn das Feuer verstärkt wird, in dem Halse der Retorte in langen durchsichtigen Nadeln anlegt; in dem Chlorschwefel findet sich eine zweite Portion von diesem Körper aufgelöst; im Ganzen erhält man etwa 4 bis 5 Proc. des angewendeten Schwefelcyankaliums.

Man weiß, daß die Bildung der Cyansäure aus dem Chlorcyan nach den Thatsachen, die man darüber kennt, ganz räthselhaft ist. Die Zusammensetzung desselben ist der einzige Schatten, der die Cyanursäure von ihrem Ursprunge an umgeben hat; eine zahlreiche Menge von Versuchen ist dadurch veranlaßt worden, ohne daß es bis jetzt ganz beseitigt worden wäre. Mit um so größerer Begierde habe ich die Gelegenheit, die mir durch eine ziemliche Portion Chlorcyan dargeboten war, benutzt, um einige analytische Versuche damit anzustellen.

Der Zusammenhang ist, wie man sehen wird, sehr einfach, und auch dieses Beispiel zeigt, daß die anscheinenden Verwicklungen in der Natur lediglich in den Unvollkommenheiten unserer Beobachtungen liegen.

So wie man das Chlorcyan nach dem beschriebenen Verfahren erhält, ist es mit etwas Chlorschwefel umgeben, den man leicht und vollkommen entfernt, wenn man es in einem Gefäße nochmals sublimirt, durch welches fortwährend trocknes Chlorgas geleitet wird.

Man bekommt es auf diese Weise in sehr weißen glänzenden Blättern und Nadeln, die einen ganz entschiedenen Geruch nach Excrementen von Mäusen besitzen. Seinen Schmelz- und Siedpunkt habe ich nicht bestimmt; beide schienen mir aber von dem, was der Entdecker dieses Körpers darüber bekannt gemacht hat, durchaus nicht abzuweichen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde das Chlorcyan in Weingeist aufgelöst, mit Ammoniak vermischt, die Flüssigkeit, nach Zusatz einer großen Quantität Was-

ser, so lange gekocht, bis aller Weingeist verflüchtigt war, mit einem Ueberschuß von Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silber niedergeschlagen.

Mit wässrigem Ammoniak, ohne Anwendung von Weingeist, läßt sich diese Bestimmung nicht bewerkstelligen, denn das Chlorcyan zerlegt sich mit Ammoniak auf eine andere Weise; es entsteht eine weiße, in Wasser sehr schwer lösliche neue Verbindung, welche Chlor enthält, das sich durch Ammoniak nicht entziehen läßt.

I.	0,837 Grm. Chlorcyan	lieferten	1,930 Chlorsilber
II.	0,644 - - -	-	1,487 -

Darnach besteht das Chlorcyan in 100 aus:

	I.	II.	berechnet.	Atome.
Chlor	56,8817	56,9409	57,03	3
Cyan	43,1183	43,0591	42,97	3

Der Unterschied dieser Analyse mit den früheren Resultaten ist so ungewöhnlich groß, daß ich diese Chlorbestimmung nur mit Mißtrauen betrachten konnte.

Bei der Zersetzung von im Weingeist gelösten Chlorcyan mit Ammoniak entsteht cyanursaures Ammoniak und Salmiak; beide fällen das salpetersaure Silberoxyd, aber das cyanursäure Silberoxyd ist in Salpetersäure leicht löslich, und kann durch einen Ueberschuß dieser Säure von dem Chlorsilber vollkommen getrennt werden.

Ich habe die vom Chlorsilber abfiltrirte saure Flüssigkeit mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, das niedergefallene cyanursäure Silberoxyd ausgewaschen und in Chlorsilber verwandelt: 0,837 Grm. Chlorcyan lieferten 0,856 Chlorsilber; das Chlor derselben Quantität Chlorcyan würde 1,930 Chlorsilber geliefert haben. Daraus geht dann hervor, daß etwa $\frac{1}{4}$ Chlorsilber aus dem cyanursaurem Silberoxyd weniger erhalten worden ist, als die Rechnung giebt. Wahrscheinlich ist hier beim Neutralisiren mit Ammoniak eine Portion saures cyanursau-

res Silber niedergefallen, wodurch dann die Menge des Chlorsilbers vermindert werden mußte.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd giebt schon bei Kohlenstoff-Verbindungen, wenn sie zugleich Chlor enthalten, kein genaues Resultat mehr, noch viel weniger aber bei solchen, die neben Chlor noch Stickstoff unter ihre Bestandtheile zählen, die Menge Salpetergas, die sich stets bei diesen Verbrennungen erzeugt, ist ungewöhnlich groß, und die Analysen dieser Art verlieren in demselben Grade an Schärfe und Bestimmtheit. Die ersten Analysen des Chlorcyans nach dieser Methode von dem Entdecker desselben angestellt, wenn sie gleich $\frac{1}{2}$ mehr Kohlenstoff und Stickstoff ergaben, als der supponirten Zusammensetzung aus 2 At. Chlor und 1 At. Cyan entsprochen haben würde, zeigen schon, wie wenig man sich auf diese Bestimmungen verlassen kann.

Die directe Bestimmung der Cyanursäure hat mir aber durchaus keine Schwierigkeiten dargeboten. In der That bedarf es zur Zerlegung des Chlorcyans mit Wasser keineswegs der Siedhitze; schon wenn es mit Wasser übergossen bei 50° bis 60° eine Zeit lang erwärmt wird, sieht man es nach und nach völlig verschwinden, ohne daß sich bei seiner Auflösung ein Gas entwickelt; nach dem Erkalten der Auflösung krystallisirt die Cyanursäure in regelmäßigen wasserhaltigen Krystallen beinahe vollständig heraus.

Ich habe diesen Versuch mit einer gewogenen Quantität Chlorcyan in einem verschlossenen Gefäße angestellt. Sobald alles Chlorcyan verschwunden war, wurde die Flüssigkeit bis zur Trockne abgeraucht und die glänzend weißen Krystalle von Cyanursäure so lange stark erhitzt, bis sie nichts mehr am Gewicht verloren.

0,952 Grm. Chlorcyan lieferten, auf diese Weise zer setzt, 0,673 Grm. wasserfreie Cyanursäure.

100 Th. Chlorcyan gaben mithin 70,69 Cyanursäure. Diese Quantität Cyanursäure enthält aber 42,997 Cyan;

es sind mithin durch den Versuch im Ganzen in 100 Th. erhalten worden:

Chlor	56,01
Cyan	42,99
	<hr/>
	99,00.

Wenn das Chlorcyan aus gleichen Atomgewichten Chlor und Cyan oder aus Cy, Cl , besteht, so werden 1158,840 Chlorcyan 813,585 Cyanursäure, oder 100 Chlorcyan 70,24 Cyanursäure liefern müssen; es sind 70,69 Cyanursäure erhalten worden, so daß ich nach dieser Uebereinstimmung kaum glaube, daß man für seine Zusammensetzung einer weiteren Bestätigung bedarf.

Man kennt noch eine andere, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Verbindung von Chlor und Cyan, welche dem Atomverhältniß nach dieselbe Zusammensetzung besitzt wie der Körper, dessen Analyse ich so eben beschrieben habe. Ich habe angenommen, daß letzterer aus 3 At. Cyan und 3 At. Chlor zusammengesetzt ist, und betrachte als den entscheidenden Grund für diese Annahme, die Bildung der Cyanursäure, welche ebenfalls 3 At. Cyan enthält. Es ist zwar vollkommen richtig, den Formeln für die Zusammensetzung eines Körpers den einfachsten Ausdruck zu geben, allein die Zusammensetzung $Cy + Cl$ würde, wenn auch nicht auf eine Unmöglichkeit, doch auf eine Unwahrscheinlichkeit führen; man hat übrigens keinen Grund, die Formel $CyCl$ oder $Cy_2 Cl_2$ für richtiger zu halten; gegen letztere scheint mir auch noch das Verhalten des Chlorcyans gegen Ammoniak zu sprechen.

Wenn man den bei Zerlegung des Schwefelcyankaliums durch Chlor erhaltenen Chlorschwefel abdestillirt, so krystallisirt daraus, wenn etwa die Hälfte übergegangen ist, eine Menge Chlorcyan; leitet man nun jetzt, indem man mit der Destillation fortfährt, und, um die Verflüchtigung des Chlorschwefels zu erleichtern, trocknes

Chlor-

Chlorgas durch die Retorte, so sublimirt das Chlorcyan, und es bleibt eine durchsichtige gelbe Flüssigkeit in der Retorte, deren Siedpunkt zum Wenigsten eben so hoch ist wie der Siedpunkt der concentrirten Schwefelsäure. Der heftige, die Augen aufs Empfindlichste angreifende Geruch dieses neuen Körpers hat mich abgehalten, ihn einigen Versuchen zu unterwerfen, da übrigens der gelbe, in der Retorte zurückbleibende Körper mehr Stickstoff enthält als das Cyan, so muß dieses Product jedenfalls ein größeres Verhältniß Kohlenstoff enthalten.

Das Chlorcyan löst sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung auf; von gewöhnlichem Alkohol wird es ebenfalls leicht aufgenommen, aber kurze Zeit nach der Auflösung erhitzt die Flüssigkeit sich heftig; es entwickeln sich Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure, und man sieht, eine Menge glänzender Würfel von Cyanursäure zu Boden fallen.

Cyanamid.

Wenn man krystallisirtes Chlorcyan mit wäßrigem Ammoniak übergießt und gelinde erwärmt, so verliert es seine krystallinische Beschaffenheit und verwandelt sich in ein weißes glanzloses Pulver. In heißem Wasser ist dieser Körper in geringer Menge auflöslich und fällt daraus beim Erkalten in weißen Flocken wieder nieder.

Man erhält diese Substanz ebenfalls, wenn man über gepulvertes Chlorcyan, in einer horizontal liegenden Glasröhre, trocknes Ammoniakgas leitet. Beide zerlegen sich anfänglich unter schwacher Wärmeentwicklung, die man zuletzt unterstützen muß.

Man erhält einen weißen oder gelblichweißen pulvrigen Körper, dem man durch Waschen mit kaltem Wasser allen Salmiak entziehen kann.

Es ist ein Cyanamid, allein seine Zusammensetzung weicht von der anderer Amide darin ab, daß es Chlor enthält, von dem man es weder durch Waschen mit Wasser noch durch Kochen mit Aetzammoniak befreien

kann. Sein Verhalten, wenn man es trocken erhitzt, giebt ihm einige Aehnlichkeit mit dem Ammelin und Melamin; es sublimirt eine krystallinische Substanz, in der alles Chlor enthalten ist, und es bleibt ein citronengelber Rückstand, welcher beim Glühen völlig in Cyangas und Stickgas zerfällt.

Das Verhalten des Cyanamids gegen Aetzkali ist eben so auffallend. Es löst sich unter Entwicklung von Ammoniak auf, allein nur schwierig. Sättigt man die klare Auflösung mit Essigsäure, so krystallisirt nicht, wie man erwarten sollte, saures cyanursäures Kali heraus, sondern es fällt ein weißer flockiger Körper nieder, der, wie die Ammoniakentwicklung beweist, eine andere Zusammensetzung haben muß als das Cyanamid.

$N + CO_2$ 86 ; 80 ; 97,5 ; 110

N 38 ; 35 ; 44 ; 49

0,537 Grm. Cyanamid lieferten ferner 0,156 Wasser und 0,551 Kohlensäure.

Da das Verhältniß des Stickstoffs zum Kohlenstoff bekannt, der Wasserstoff wie der Kohlenstoff bestimmt ist, muß sich das Chlor als Complement der analysirten Quantität ergeben; allein die Formel, die man aus diesen Daten berechnen kann, zeigt, wie es scheint, weiter nichts, als daß man es hier mit zwei Verbindungen zu thun hat.

Ich bemerkte auch, daß die innere Fläche einer Glocke, unter welcher Cyanamid bei 120° bis 130° erhitzt worden war, sich mit sehr glänzenden geruchlosen Krystallen bedeckte, während das Cyanamid für sich nicht flüchtig zu seyn scheint. Die Formel $C_4 N_4 H_8 Cl$, nach welcher es eine Verbindung wäre von



d. h. von einem wirklichen Cyanamid, ähnlich dem Oxamid und Halbchlorcyan, so wie die Formel $C_4 N_4 H_8 Cl$ passen gleich gut auf diese Analyse; man sieht daraus, daß sie nicht viel werth ist; ich habe mich aus dem Grunde nicht weiter damit beschäftigt, weil die Zerlegung dieses Körpers mit Alkalien eine neue Verbindung

anzuzeigen scheint, deren Untersuchung mehr Zeit erfordert hätte, als ich darauf verwenden konnte.

Ich will übrigens nicht unerwähnt lassen, daß ich während der ganzen Untersuchung dieser neuen Klasse von Körpern die Hoffnung gehegt habe, eine Verbindung zu erhalten, welche auf die Zusammensetzung der Harnsäure hätte führen können; ich habe kaum nöthig, auf die Gründe im Besondern einzugehen, jeder wird sie von selbst bemerken. Um jede fernere Untersuchung in dieser Beziehung zu erleichtern, habe ich dieser Abhandlung eine neue Analyse der Harnsäure, welche, wie ich glaube, richtiger ist als die man bis jetzt kennt, beigegeben.

Kalisalz.

Wenn man Melam, Ammelin, Ammelid, Cyanamid trocken bis zum Glühen erhitzt, so werden diese Körper zerlegt, und es bleibt eine citronengelbe Substanz zurück, die sich in Aetzkali beim Kochen vollkommen auflöst. Beim Abdampfen dieser Auflösung geseht sie zu einer krystallinischen Masse, die aus langen, feinen, seidenartigen Nadeln besteht. Man erhält das nämliche Kalisalz, wenn man Melon oder den gelben Körper in Kalilauge auflöst, welcher durch Zersetzung von Schwefelcyankalium mit Chlor gebildet wird.

Dieses Salz ist durch mehrmalige Krystallisation farblos zu erhalten, es ist im Wasser sehr auflöslich, unauflöslich im Weingeist, so daß man es sogleich aus der alkalischen Auflösung in Gestalt kleiner, weißer, krystallinischer Nadeln erhalten kann, wenn man sie mit ihrem Volumen Weingeist vermischt.

Das Salz reagirt sehr alkalisch, enthält Krystallwasser, schmilzt beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak, ohne sich zu schwärzen, und liefert alsdann reines cyansaures Kali.

1) Die Resultate dieser Analyse stimmen genau mit der von Mitscherlich, Ann. Bd. XXXIII S. 335.

Wenn man es in Wasser auflöst, einige Tropfen Essigsäure und nachher Chlorbaryum zusetzt, so bildet sich sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag in feinen Nadeln, von saurem cyanursaurem Baryt.

Löst man es in concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure auf, so erhält man beim Erkalten eine Menge Krystalle von reiner Cyanursäure. Wird eine nicht zu verdünnte Auflösung dieses Salzes an die Luft gestellt, wo sie Kohlensäure anzieht, oder vorsichtig neutralisirt, so entsteht ein weißer Niederschlag, nach dessen Entfernung durch Filtriren man in der Flüssigkeit cyansaures Kali findet.

Man sieht daraus, daß der gelbe Körper, mit Kali gekocht, die nämlichen Producte giebt, wie mit Salpetersäure, nämlich Cyanur- oder Cyanylsäure, allein es entsteht hierbei eine geringe Menge eines anderen Salzes, durch dessen Einmischung das cyanursaure Salz verlarvt wird. Ich will die Resultate einer Analyse hier anführen; sie beweist nichts anderes, als was ich so eben erwähnt habe, nämlich daß man es mit einem Gemenge zweier Verbindungen in den ungleichsten Verhältnissen zu thun hat.

Ich habe den weißen Körper, der hier dem cyanursauren Salze beigemischt ist, nicht in hinlänglicher Menge erhalten, um eine Untersuchung damit vornehmen zu können. Bemerkenswerth ist übrigens die geringe Menge Wasserstoff, welche in dieser Analyse erhalten worden ist; den Wasserstoff abgerechnet, welcher dem cyanursauren Salze angehört, scheint es als ob diese fremde Substanz keinen Wasserstoff enthält; berechnet man nach diesem Wasserstoffe die Menge von Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff, welche zur Zusammensetzung der Cyanursäure gehört, so bleibt Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältniß von 6:8 übrig, und kein Sauerstoff; es könnte demnach dieses Kalisalz ein Gemenge von Melonkalium

mit cyansaurem Kali seyn, wie ich aber schon erwähnt habe, sind dies Voraussetzungen, die auf sehr unsicheren Grundlagen ruhen.

Das Kalisalz schlägt salpetersaures Silber weiß nieder; der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und verbrannt.

0,405 Silbersalz hinterließ 0,226 metallisches Silber
0,389 - - - 0,219 - - -

Stickstoffbestimmung.

CO ₂ + N	98,5 ; 121,5 ; 86,5 ; 93,5
N	36 ; 45 ; 31,5 ; 34

N : C = 5,7 : 10.

1,74 lieferten 0,576 Kohlensäure und 0,047 Wasser.
Darnach ist die Zusammensetzung in 100 Theilen:

Kohlenstoff	33,73
Wasserstoff	1,11
Stickstoff	42,98
Sauerstoff	22,18.

III. Ueber das Zusammenströmen flüssiger Körper, welche durch poröse Lamellen getrennt sind; von E. B. Jerichau.

Kandidaten der polytechnischen Schule in Kopenhagen ¹⁾.

§. 1.

Eine gabelförmig anderthalb Linien weite Glasröhre (Fig. 13 Taf. III) wurde an einem Ende mit Siegellack verschlossen, und dann, nachdem der verschlossene Schenkel mit Wasser, der gebogene Theil mit Quecksilber und

1) Vorstehende, mir von Hrn. Prof. Oersted übersandte Abhandlung wurde von der Kopenhagener Universität mit dem von ihr für Arbeiten aus der Experimentalphysik ausgesetzten Preis gekrönt. P.