

Cyanwasserstoff	22,14
Titanchlorid	77,86.

3,962 Grm. der Verbindung, in dem Retortenhals, in dem sie sich sublimirt hatte, nach Abschmelzung desselben gewogen und in Wasser gelöst, gaben durch Fällung mit Ammoniak bei Siedhitze 1,316 Grm. gegläute Titansäure, entsprechend 3,117 Grm. oder 78,67 pC. Titanchlorid. — Eine Verbindung mit 2 Aeq. Titanchlorid würde 87,55 pC. enthalten.

---

## Ueber einige Zersetzungsproducte des Mellonkaliums; von Dr. W. Henneberg.

---

I. *Darstellung des Mellonkaliums.* Die Bereitung dieses Körpers bietet so manche Eigenthümlichkeiten, daßs man mit immer neuem Interesse den verschiedenen Operationen folgt und stets auf ihren Erfolg gespannt ist. Nichts ist leichter, als sich eine kleine zur Analyse genügende Quantität Mellonkalium zu verschaffen, wie Liebig in seiner letzten Notiz (diese Annalen LXI, S. 262) versichert und ich nur bestätigen kann; sobald es sich indeß um das Studium der Zersetzungsprocesse handelt, werden gröfsere Mengen erfordert, deren Darstellung ohne vollkommen sichere Methode schon im Voraus ermüdet. Man weiß, daßs gerade in dieser Beziehung über das Mellonkalium von mehreren Seiten Klage erhoben ist, und ich halte es deshalb nicht für überflüssig, meine Erfahrungen mitzutheilen.

Unter den drei von Liebig \*) angegebenen Darstellungsweisen habe ich nur zwei zur Anwendung gebracht, die eine, welche rohes Mellon, die andere, welche das Blutlaugensalz direct zur Gewinnung von Mellonkalium benutzt.

---

\*) Ueber Mellon und Mellonverbindungen. Diese Annal. Bd. L, S. 337

Für die Methode, nach welcher das Mellonkalium durch Schmelzung von rohem Mellon (dem Rückstande von der Calcination des sogenannten Schwefelcyans) mit Schwefelcyankalium bereitet wird, ist die äußerste Sorgfalt bei der Darstellung des rohen Mellons eine Bedingung des guten Erfolgs.

Man wähle als Ausgangspunct ein mindestens durch einmalige Krystallisation aus Weingeist gereinigtes Schwefelcyankalium. Zur Bereitung desselben schmilzt man (beiläufig gesagt) am zweckmäßigsten zuerst eine Schwefelleber aus den 17 Theilen kohlensaurem Kali und 32 Theilen Schwefel der Liebig'schen Vorschrift und trägt in diese die 46 Theile geröstetes Blutlaugensalz ein, bis die Masse ruhig fließt und jede Reaction auf Blutlaugensalz verschwunden ist. Der eiserne Topf, welcher als Schmelztiegel dient, wird gut verschlossen gehalten und nur einer ganz schwachen Glühhitze ausgesetzt; zuletzt kann das Feuer eine Zeit lang verstärkt werden, um das unterschwefligsaure Kali der Schwefelleber in schwefelsaures Salz überzuführen. Enthielte dieser Fluß neben Schwefelcyankalium nur schwefelsaures Kali als in Wasser löslichen Körper, so würde man seinen wässerigen Auszug direct zur Darstellung von Schwefelcyan anwenden können: er reagirt aber zuweilen stark alkalisch und entwickelt beim Kochen Ammoniak, wenn das Blutlaugensalz nicht stark genug ausgetrocknet war, oder die Temperatur bei schlechtem Verschluss zu hoch gesteigert wurde. Der erste Auszug der geschmolzenen Masse wird durch mehrmaliges Kochen mit Wasser bereitet und von dem Schwefeleisen decantirt. Falls eine Neutralisation erforderlich, setze man verdünnte Schwefelsäure zu und dampfe dann zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden aus Weingeist umkrystallisirt, die weingeistigen Mutterlaugen zu späteren Operationen aufbewahrt.

Nun wird mittelst einer unten trichterförmig erweiterten oder mit einem Trichter verbundenen Glasröhre in die warme

wässerige, mässig concentrirte Lösung des Schwefelcyankaliums Chlor geleitet.

Durch wiederholtes Reinigen des Trichters und gehörige Regulirung des Gasstromes suche man dabei vorzugsweise zu verhindern, daß sich gröfsere zusammenhängende Stücke von Chlorkalium mit Schwefelcyan durchzogen bilden; denn das Auswaschen des Schwefelcyans geht am leichtesten von Statten, wenn es als ein gleichmässiger Schlamm gewonnen wird. Vermehrt sich die Menge des Schwefelcyans nicht mehr augenscheinlich, so unterbricht man den Gasstrom, filtrirt von der Mutterlauge und läßt in diese noch einmal Chlor einströmen. Das Schwefelcyan wird jetzt zerrieben, um das eingeschlossene Chlorkalium der Auflösung zugänglicher zu machen, welche durch wiederholtes Kochen mit Wasser erreicht wird. Die Waschwasser geben nach dem Erkalten einen Absatz von hellerer Farbe (Ueberschwefelblausäure?), der ebenfalls gesammelt und wie Schwefelcyan verwandt werden kann.

Bei der Calcination des sorgfältig ausgewaschenen und dann vollkommen getrockneten Schwefelcyans halte man die Temperatur anfangs nicht höher, als zur Austreibung des Schwefels erforderlich ist. Die Operation in offenen Gefäfsen vorzunehmen (in einer Porcellanschale) und den Schwefel verbrennen zu lassen, scheint mir gegen die Destillation in einer Retorte, wobei man zwar als Nebenproduct Schwefelkohlenstoff gewinnt, defshalb zweckmäfsig, weil der überdestillirende Schwefel leicht in das Mellon zurückflieft und dasselbe zusammenballt. Der Procefs wird in einem Porcellantiegel mit aufgelegtem Deckel vollendet, doch ist eine übermässige Glühhitze auch hier zu vermeiden, damit nicht am Boden des Tiegels zusammengesinterte Klumpen entstehen.

Die Farbe des rohen Mellons sey ein helles Gelb mit wenig Grau: aus einem grauen oder rothbraunen Producte sind schlechte

Präparate zu erwarten. Dasselbe wird gerieben und vor dem Gebrauche stark erhitzt.

Drei bis fünf Theile reinstes Schwefelcyankalium werden in einer Retorte so lange im Flusse erhalten, bis jede Spur von Feuchtigkeit ausgetrieben ist. Dann trägt man in dies flüssige Salz nach und nach einen Theil Mellon ein; würde mehr davon genommen, wie es der Rechnung nach seyn müßte, so bliebe die Masse allzu steif und strengflüssig und ein starkes in die Höhe Schäumen wäre nicht zu verhindern. Die anfangs mäßige Hitze wird gesteigert, wenn die erste stürmische Entwicklung von schwefelhaltigen Dämpfen und Gasen aufgehört hat und der Inhalt der Retorte eine homogene Masse bildet. Man schmilzt nun bei höherer Temperatur und möglichst vermiedenem Luftzutritt, und unterbricht die Operation erst zu einer Zeit, wo an den Stellen der Retorte, über welche man die geschmolzene Masse in dünnen Streifen fließen liefs, beim Erkalten feine Kry stallnadelchen anschiefsen. Ein Maafs für die Temperatur giebt die beginnende Entwicklung von Cyan; sobald dieses Gas erscheint, deutet es eine Zersetzung von Mellon durch Ueberschreiten des Temperaturmaximums an. Es ist eine schwierige Aufgabe, die Hitze eines Kohlenfeuers gehörig zu reguliren; ich habe deshalb zuletzt nur die Spirituslampe und kleinere Retorten zu 15—20 Grm. Schwefelcyankalium benutzt.

Einige Male schwamm nach der Anwendung eines grauen, wie ich vermuthe, nicht gehörig ausgewaschenen Mellons in dem Flusse eine feste Substanz umher, und dann war immer auf eine sehr geringe Ausbeute zu rechnen. Dieser Körper widersteht einer Auflösung durch stärkere Hitze, welche zugleich das etwa vorhandene Mellonkalium noch vollends zerstört, und bleibt beim Behandeln mit Wasser als ein grauer Schlamm auf dem Filter. Das rothbraune (noch schwefelhaltige?) Mellon kann gute Ausbeute geben, aber immer ist das damit präparirte Mellonkalium sehr stark gefärbt.

Nachdem man den Retortenhals von den braunen Destillationsproducten möglichst gereinigt hat, wird die Masse mit heissem Wasser behandelt, die Lösung filtrirt und nach Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure im Wasserbade concentrirt. Hierbei scheidet sich zuweilen ein schleimiger Körper aus, der später nicht mehr in Wasser löslich ist. Zur weiteren Entfärbung der dabei gewonnenen feinen Krystallnadeln von Mellonkalium ist Kochen der stark verdünnten Lösung mit Essigsäure und gereinigter Blutkohle am zweckmäfsigsten; die Essigsäure wird jedesmal in der filtrirten Lösung durch einige Tropfen Kalilauge neutralisirt.

Um die Anwendung von Weingeist, welcher die Entfärbung sehr erschwert, zu umgehen, müssen die Laugen behufs der Krystallisation hinreichend concentrirt werden. Erst beim letzten Male setzt man Weingeist zu und wäscht die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung von essigsauerm Kali und Schwefelcyankalium vollständig mit Weingeist aus. Es sind vielfältig andere Reinigungsmittel versucht, so z. B. Zusatz von Kalilauge, Barytwasser, Kalkwasser, Salzsäure, in der Kälte und Wärme, doch ist man zuletzt bei Essigsäure und Kohle stehen geblieben. In allen Fällen, wo Weingeist vermieden wurde, erhielt ich nach 2—3maliger Wiederholung auch aus dem misfärbigsten Präparate ein schwach gelbliches Mellonkalium. Lästig ist bei diesem Verfahren nur die Aufarbeitung der ziemlich reichen Mutterlaugen, welche man in grossen Quantitäten erhält.

Bekanntlich war es L. Gmelin, der die Entstehung von Mellonkalium beim fortgesetzten Schmelzen von Blutlaugensalz und Schwefel zuerst wahrnahm, während späterhin Liebig die Vorgänge bei dieser Darstellungsweise der Mellonverbindung ins Licht stellte. Diese Methode zeichnet sich gegen die vorige dadurch aus, dafs sie mit einer einzigen Operation beendet ist und ein bei weitem reineres Präparat liefert.

Wenn beim Zusammenschmelzen von einem Theile geröstetem Blutlaugensalz und einem halben \*) Theile Schwefel in gelinder Hitze alles Cyankalium des Blutlaugensalzes in Schwefelcyankalium verwandelt ist, verstärkt man die Hitze und glühet, bis die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff aufhört und die röthliche Cyanflamme aus den kleinen kraterförmigen Oeffnungen der verdickten Masse erscheint. Erhitzt man darüber hinaus zu stark und setzt dann die vorgeschriebene Menge kohlenaures Kali zu, so kann es geschehen, daß man keine Spur von Mellonkalium, sondern statt dessen regenerirtes Blutlaugensalz beim Auslaugen erhält.

Der Zusatz von kohlensaurem Kali ( $\frac{1}{10}$  des angewandten Blutlaugensalzes), nachdem die Schwefelkohlenstoffentwicklung aufgehört hat, wirkt, nach Liebig, nur zur Erhöhung der Ausbeute. Es ist mir bei Anwendung desselben kein Beispiel vorgekommen, wo sich dies schlagend bestätigt hätte. Nimmt man in der Schmelzung Eisenmellanür oder Mellon, Schwefel-eisen und Schwefelcyankalium an, so hört die Entwicklung von Schwefelkohlenstoff offenbar nicht eher auf, bis das Mellon aus dem Schwefelcyankalium die entsprechende Menge Kalium aufgenommen hat und das dadurch frei gewordene Schwefelcyan wieder in Mellon zerfallen ist :



Nach diesem Zeitpunkte kann das kohlensaure Kali für die Gewinnung von Mellonkalium nicht mehr vortheilhaft seyn. Vor

---

\*) Der Rechnung nach kommen auf 1 Aeq. Blutlaugensalz (184) 6 Aeq. Schwefel (96), also etwas über die Hälfte. Beruht die Bildung des Mellons allein auf der späteren Zersetzung von Schwefelcyaneisen,  $\text{FeCyS}_2$ , so muß mindestens die theoretische Gewichtsmenge von Schwefel angewandt und, weil das Cyankalium des Blutlaugensalzes den Schwefel zuerst an sich nimmt, auf das Verdampfen desselben Rücksicht genommen werden. Darnach wären 10 Theile Blutlaugensalz und  $5\frac{1}{2}$  — 6 Theile Schwefel am passendsten.

demselben könnte dasselbe zwar (durch Vermittelung des Schwefeleisens?) zur Bildung von Mellonkalium aus dem Eisenmellanür direct beitragen, dann ginge aber die Einwirkung von Mellon auf Schwefelcyankalium verloren. In beiden Fällen ist daher eine Vermehrung des Mellonkaliums durch den Zusatz von kohlen-saurem Kali aus einem *chemischen* Processe nicht erklärlich; man sollte im Gegentheil dem Sauerstoff des Kali's eine schädliche Wirkung auf das Mellon zuschreiben. Die Beobachtung Liebig's kann nur darin begründet seyn, daß die steif gewordene Mischung durch Potasche wieder in Fluß geräth und somit die Ausschließung des Eisenmellanürs erleichtert wird. Ich möchte, um dasselbe zu erreichen, einen Zusatz von Schwefelcyankalium vorschlagen, eines Körpers, der mit der größten Leichtigkeit schmilzt, keinen Sauerstoff enthält und vollständig wieder gewonnen wird.

Das schwefelblausaure Kali, welches man bei dieser Darstellungsmethode nebenbei erhält, wird auf rohes Mellon verarbeitet.

Wenn viele wichtige Fragen, welche in dem Folgenden gestellt werden, nicht genügend beantwortet sind, so möge man als Entschuldigung gelten lassen, daß es mir bis jetzt un erreichbar blieb, Mellonkalium in vollkommen ausreichender Quantität herbeizuschaffen. Die Production stand niemals in einem aus der Berechnung erwarteten Verhältniß zu dem verbrauchten Blutlaugensalz; sieht man das Volumen an, so denkt man zwar im Besitze eines großen Schatzes zu seyn, beim Wägen schwindet jedoch die Masse auf wenige Grammen. Für fernere Versuche kann man der Methode aus rohem Mellon das Prognostikon stellen: sie werde vortheilhaft seyn, sobald die Ausbeute an rohem Mellon genügt; dem Schmelzen von Blutlaugensalz mit Schwefel gebe ich mein volles Vertrauen und glaube, daß diese Methode nach wenigen Verbesserungen das-

selbe für Mellonkalium leisten kann, was die Liebig'sche Vorschrift für Schwefelcyankalium leistet.

II. *Die Zersetzungsproducte.* Die Zersetzungsproducte, welche hier beschrieben werden sollen, sind bei folgender Behandlung des Mellonkaliums erhalten.

Ein Theil Mellonkalium (3—4 Grm.) wurde in einer Silberschale mit etwa 10 Theilen Kalilauge von 1,2 spec. Gew. und 20 Theilen Wasser zum Kochen gebracht. Um das Spritzen der Masse und das Anhaften am Rande zu verhüten, war ein passender Glastrichter, der zugleich ein langsames Verkochen bewirkte, über die Schale gestülpt. War das Abdampfen so weit fortgeschritten, daß sich ein Brei von der käsigen Beschaffenheit eines rasch erstarrten Mellonkaliums abschied, so setzte man von Neuem Wasser zu und kochte weiter. Dasselbe Verfahren, abwechselnd Abdampfen und Zusatz von Wasser, wurde so oft wiederholt, bis bei gehöriger Concentration dünne Nadeln die Oberfläche überzogen und die ganze Lauge nach dem Erkalten zu einem Brei dieser Krystallnadeln gestand. Es ist durchaus nicht nöthig, sich streng an das angegebene Verhältniß der Materialien zu binden; nachdem man einer einzigen Operation mit Aufmerksamkeit gefolgt, entscheidet man leicht über die Zweckmäßigkeit eines ferneren Zusatzes von Kalilauge oder einer geringeren Verdünnung durch Wasser. Eine starke *Ammoniakentwicklung* begleitet die Zersetzung des Mellonkaliums besonders gegen das Ende der Operation.

Die Krystalle werden auf einem mit Asbest verstopften Trichter gesammelt, einige Male mit Kalilauge und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen. Man löst sie in kochendem Wasser und setzt der filtrirten Flüssigkeit wenig Weingeist zu, zuweilen entsteht danach anfangs ein flockiger Niederschlag in geringer Menge, welchen man durch Filtration am besten durch einen mit heißem Wasser umgebenen Trichter trennt. Beim Erkalten der Lösung erhält man Krystalle in schönen, farblosen, glas-



glänzenden, oft  $\frac{1}{4}$  Zoll langen prismatischen Nadeln. War das Mellonkalium noch etwas gelblich gefärbt, so zeigt auch dies Zersetzungsproduct einen gelblichen Schein, der indess leicht durch Behandeln mit etwas Blutkohle entfernt wird.

A. *Cyamelursäure*. Jene Nadeln sind als die Kaliverbindung einer dreibasischen Säure zu betrachten, welche ich vorläufig *Cyamelursäure* nennen will. Das Salz reagirt stark alkalisch, schmeckt anfangs laugenartig, dann bitter und kratzt im Schlunde; eine Anziehung von Kohlensäure aus der Luft durch die trockene Verbindung konnte nicht bemerkt werden. Es löst sich in 7,4 Theilen Wasser von 18° C. und in 1—2 Theilen kochenden Wassers, nicht in Weingeist. Seine Lösung fällt die Lösungen der Erden und Metalloxyde.

Die Niederschläge in *schwefelsaurer Magnesia* und *Chlorbarium* sind weiß und krystallinisch, der Magnesianiederschlag löst sich in Salmiak.

Die *Kupferverbindung* ist bläulich weiß, körnig krystallinisch und wird unter dem Mikroskop als Prisma mit pyramidalen Zuspitzung erkannt; sie ist in Ammoniak löslich.

Durch *vollkommen neutrales Eisenchlorid*, erhalten durch Zusatz einiger Tropfen Ammoniak und Filtration vom Niederschlage, wird ein gelber, voluminöser, amorpher Niederschlag erzeugt, ähnlich dem phosphorsauren Eisenoxyd.

Das weißse *Silbersalz* ist käsig und amorph, in verdünnter Salpetersäure nicht eben leicht löslich.

Uebergießt man das Kalisalz oder diese Niederschläge mit starker Salpeter- oder Salzsäure, so wird die Cyamelursäure als ein weißes Pulver abgeschieden.

Die Zusammensetzung des dreibasisch cyamelursauren Kali's ergibt sich aus den nachstehenden Analysen.

1) 0,289 Grm., bei 120° getrocknet, wurden im Platintiegel mit Schwefelsäure unter Zusatz von absolutem Alkohol

übergossen und anfangs durch eine auf den Deckel des Platintiegels gerichtete Löthrohrflamme vorsichtig erhitzt. Die Zersetzung wurde so ruhig eingeleitet, zuletzt aber über der Lampe mit doppeltem Luftzuge in starker Glühhitze vollendet. 0,224 Grm.  $\text{KO}$ ,  $\text{SO}_3$ , welche ich erhielt, entsprechen 41,91 pC. Kali in der trockenen Substanz.

Bei diesem Verfahren verliert man die Substanz, und ohne große Vorsicht, besonders wenn größere Mengen verwandt werden, auch das Resultat. Die übrigen Bestimmungen sind deshalb auf einem weniger genauen Wege durch Zersetzung mittelst Silber- und Barytlösung vorgenommen.

2) 1,148 Grm., bei  $120^\circ$  getrocknet, wurden mit Chlorbarium gefällt, der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt und die Lauge mit einer hinreichenden Menge Schwefelsäure in einer Platinschale, zuletzt im Platintiegel, zur Trockne verdampft. 0,895 Grm. geglühtes schwefelsaures Kali entsprechen 42,16 pC. Kali.

3) 0,7385 Grm., mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben, nachdem das überschüssige Silber aus der filtrirten Lösung durch Salzsäure vorsichtig entfernt und das Filtrat mit Salpetersäure mehrmals zur Trockne verdampft war, 0,667 Grm. geschmolzenen Salpeter = 42,08 pC. Kali.

4) 0,5404 Grm., bei  $100^\circ$  getrocknet, mit chromsaurem Bleioxyd und vorgelegten Kupferspänen verbrannt, gaben 0,4285 Kohlensäure und 0,0128 Wasser.

5) 0,523 Grm., bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben 0,4135 Kohlensäure und 0,0115 Wasser.

6) 0,3034 Grm., bei  $100^\circ$  getrocknet, gaben nach der Methode von Dumas 78 CC. feuchtes Stickgas bei  $26''$  11,5''' Barometerstand und  $11^\circ$  C.

Bei verschiedenen Verbrennungen mit Natronkalk wurden wenig übereinstimmende Resultate erhalten und immer ein weißes

Sublimat in der Röhre des Salzsäureapparates bemerkt. Zur Controle wählte ich deshalb die qualitative Stickstoffbestimmung aus dem Silbersalz. Dabei wurden in den vier letzten Röhren folgende Verhältnisse von Stickgas zu Kohlensäure beobachtet :

$$\begin{aligned} 87 : 149 &= 1 : 1,71 \\ 109 : 183 &= 1 : 1,67 \\ 51 : 87 &= 1 : 1,70 \\ 30 : 52 &= 1 : 1,72, \end{aligned}$$

im Durchschnitt  $277 : 471 = 1 : 1,70$  oder  $7,06 : 12$ ; d. h. auf 12 Aequivalente Kohlenstoff kommen 7 Aeq. Stickstoff.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	"	"	"	21,62	21,56	"	"
H	"	"	"	0,26	0,24	"	"
N	"	"	"	"	"	29,55	29,41
K O	41,91	42,16	42,08	"	"	"	"

Im Mittel dieser Zahlen stehen :

Kohlenstoff	21,59
Wasserstoff	0,25
Stickstoff	29,48
Kali	42,05
Sauerstoff	6,63
<hr/>	
	100,00.

Als directes Ergebniss der Analyse lassen sich daraus zwei Formeln ableiten :  $3 \text{ KO}, \text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ HO}_3$  und  $3 \text{ KO}, \text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ O}_3$

$\text{C}_{12}$	72	21,41	oder	$\text{C}_{12}$	72	21,47
$\text{N}_7$	98	29,14		$\text{N}_7$	98	29,23
H	1	0,29				
$\text{O}_3$	24	7,14		$\text{O}_3$	24	7,16
3 KO	141,3	42,02		3 KO	141,3	42,14
<hr/>				<hr/>		
	336,3	100,00			335,3	100,00.

Wenn man die aus der ersten Formel berechneten Werthe mit den gefundenen vergleicht, so fällt es in die Augen, daß, den gewöhnlichen Erfahrungen entgegen, bei der Verbrennung zu wenig Wasserstoff erhalten ist. Die geringe Menge desselben außerdem könnte zur Rechtfertigung der Annahme dienen, daß das getrocknete Salz gar keinen Wasserstoff enthielte und deshalb die zweite Formel die richtige sey. Daß wir uns für das Unwahrscheinlichere entscheiden und die erste Formel annehmen, geschieht zunächst aus zwei Gründen. Einmal müßten bei der Analyse mehrerer anderer Salze, vorzugsweise aber der Säure, bedeutende Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs vorgefallen seyn, und dann spricht für einen Gehalt von Wasserstoff im trockenen Kalisalz sein Verhalten beim Erhitzen.

Stellt man das lufttrockene Salz neben Schwefelsäure, so nimmt es nicht mehr an Gewicht ab. Das Krystallwasser, welches darin eingeschlossen ist, entweicht schon bei 100° vollständig, obgleich das Austrocknen bei höherer Temperatur rascher erfolgt.

0,6079 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren im Wasserbade 0,0845 Grm. = 13,86 pC.

0,4205 Grm. verloren, bei 120° getrocknet, 0,059 Grm. = 14,03 pC.

Dieser Gewichtsverlust entspricht, auf unsere Formel bezogen, 6 Aequivalenten, welche 13,83 pC. erfordern. In höherer Temperatur nimmt das Gewicht nicht mehr ab. In schwacher Glühhitze schmilzt das Salz leicht unter Gasentwicklung, wobei anfangs immer auf kurze Zeit *ammoniakalische* Dämpfe bemerkt werden, während später saure Dämpfe mit Cyangeruch erscheinen. Diese Ammoniakentwicklung aus dem getrockneten Salze kann nur bei einem Wasserstoffgehalt möglich seyn.

Der Rückstand schießt beim Erkalten in Strahlen oder Spießen an; übergießt man ihn mit Schwefelsäure, so braust

er stark auf und läßt in dem Gase den Geruch nach Cyansäure deutlich erkennen.

**Barytsalz.** Zu einer verdünnten, zum Kochen erhitzten Lösung des Kalisalzes wurde Chlorbarium im Ueberschuß gesetzt und die ganze Flüssigkeit nach der Präcipitation noch einmal erwärmt. Auf diese Weise dargestellt, besteht das Barytsalz aus mikroskopischen Nadeln, welche sehr locker übereinander liegen und dadurch bei großem Volumen nur geringes Gewicht zeigen. Es ist im Wasser so schwer löslich, daß Umrystallisiren nicht am Platze war und man sich mit dem Auswaschen des Niederschlags begnügte.

Dieses Barytsalz enthält Krystallwasser, welches bei 100° zum größten Theil entweicht; eine kleine Quantität desselben scheint erst bei höherer Temperatur fortzugehen.

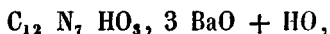
1) 0,6363 Grm., bei 100° getrocknet, gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,3925 Kohlensäure und 0,028 Wasser.

2) 0,466 Grm., bei 100° getrocknet, wurden mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, von der abgeschiedenen Säure filtrirt und der Baryt durch Schwefelsäure gefällt. Man erhielt 0,3755 Grm. schwefelsauren Baryt.

3) 0,4935 Grm., bei 120° vollkommen getrocknet, verloren bis 250° C. erhitzt 0,0085 Grm. Dann wurde die ganze Zersetzung, Ausscheidung der Säure mittelst Salpetersäure, Fällung des Baryts durch Schwefelsäure etc. von Anfang bis zu Ende (wie oben beim Kalisalz 1) im Platintiegel fortgeführt, so daß die Säure, welche möglicher Weise noch einen kleinen Antheil Baryt zurückhalten konnte, zuletzt ebenfalls völlig zerstört war. Nach wiederholtem Abrauchen von Schwefelsäure über dem mit Salpetersäure angesäuerten Rückstande resultirte an schwefelsaurem Baryt 0,3995 Grm.

	I.	II.	III.	
	bei 100° getr.	bei 100°	a) bei 120°	b) bei 250°
C	16,82	"	"	"
H	0,49	"	"	"
BaO	"	52,66	53,19	54,12

Diese Zahlen lassen sich nicht anders deuten, als wenn man das bei 100–120° getrocknete Salz :



das bei 250° getrocknete :  $\text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ HO}_3 + 3 \text{ BaO}$  schreibt.

Der ersten Formel entspricht :

$\text{C}_{12}$	72	16,59
$\text{N}_7$	98	22,59
$\text{H}_2$	2	0,46
3 BaO	229,9	52,98
	<hr/> 433,9	<hr/> 100,00,

und der zweiten ein Barytgehalt von 54,17 pC. Beim Austrocknen von 100–250° müßten 2,07 pC. entweichen; nach III. beträgt der Gewichtsverlust von 120–250° nahe entsprechend 1,72 pC.

*Silberverbindung.* Auch diese enthält bei 100° getrocknet, wo sie eine weißse, kaum geschwärzte, leicht zerreibbare Masse bildet, eine gewisse Quantität Wasser, welche sie noch bei 130° zurückhält. Die Analysen beziehen sich, wenn es nicht ausdrücklich bemerkt ist, auf die im Wasserbade getrocknete Substanz.

1) 0,7955 Grm. gaben 0,3815 Kohlensäure und 0,037 Wasser.

2) 0,683 Grm. gaben 0,33 Kohlensäure und 0,0355 Wasser.

3) 0,2695 Grm., im Porcellantiegel verglüht, gaben 0,156 metallisches Silber.

4) 0,5175 Grm. gaben 0,2985 Silber.

5) 0,8865 Grm., bei 130° getrocknet, gaben 0,5145 Silber.

Das Verglühen ging sehr leicht von Statten und das zurückbleibende weiße Silber löste sich leicht in Salpetersäure.

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	13,07	13,17	"	"	"
H	0,51	0,57	"	"	"
Ag	"	"	57,88	57,67	58,03.

Die Formel :  $C_{12} N_7 HO_3, 3 AgO + 2 HO$  verlangt :

$C_{12}$	72	12,83
$N_7$	98	17,47
$H_3$	3	0,53
$O_3$	64	11,41
3 Ag	324	57,76
	561	100,00.

*Cyamelursäure.* Die Säure wird, wie schon erwähnt, aus sämmtlichen Salzen durch stärkere Mineralsäuren in Gestalt eines weißen Pulvers abgeschieden. Sie löst sich sehr schwierig in kaltem Wasser, etwa 420 Theilen von  $17^\circ C.$ , leichter in heißem. Zur Reinigung derselben wurde die gewöhnlich aus dem Kalisalz durch Salzsäure abgeschiedene Substanz unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit einer hinreichenden Menge Wasser zum Kochen gebracht, wenn nöthig filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Man erhält sie nach diesem Verfahren auf dem Boden und am Rande des Gefäßes als weiße Krusten, aus welchen die einzelnen Krystalle hervorragen; ihre Form ist nicht nadelförmig und wird bei mäßiger Vergrößerung in einen prismatischen und einen pyramidalen Theil unterschieden.

Die trockene Säure färbt stark ab beim Reiben mit dem Finger. Sie röthet Lackmus ziemlich stark und treibt beim Erwärmen Kohlensäure aus. Es war daher leicht, die Salze vom *Natron* und *Ammoniak* darzustellen. Beide zeigen das nadelförmige Ansehen des Kalisalzes und sind in Wasser sehr leicht löslich. Läßt man eine Krystallisation des *Ammoniaksalzes* an der Luft stehen, so zerfallen die Nadeln, wahrscheinlich unter Ammoniakverlust und Bildung eines sauren Salzes.

Durch die Verbrennungsanalyse ist die Zusammensetzung der trocknen Säure ermittelt, wie folgt :

1) 0,25 Grm., bei 100° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,0385 Wasser.

2) 0,2495 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2935 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

Die Formel :  $C_{12} N_7 HO_3 + 3 HO$  verlangt :

			gefunden	
			I.	II.
$C_{12}$	72	32,44	32,00	32,08
$N_7$	98	44,14	"	"
$H_4$	4	1,80	1,71	2,00
$O_6$	48	21,62	"	"
	222	100,00.		

Die Säure enthält außerdem Krystallwasser, welches bei 100—120° vollständig entweicht.

0,329 Grm., neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bis 120° erhitzt 0,0575 Grm. = 17,47 pC.

5 Aequivalente verlangen 16,85 pC.

Die Zersetzung, welche die Säure durch Einwirkung von Reagentien erleidet, habe ich wegen Mangels an Material nicht genauer studiren können.

Kocht man sie mit Salpetersäure, so entsteht ein krystallisiertes Product, welches von derselben Beschaffenheit auch beim Kochen von Ammelid mit Salpetersäure erhalten wurde und ich bin deshalb geneigt es für Cyanursäure zu halten. Einmal schieden sich aus dem Silbersalz durch verdünnte, kochende Salpetersäure nadelförmige Krystalle ab.

Einer mäfsigen Glühhitze ausgesetzt, färbt sich die getrocknete Säure gelb; dabei werden Dämpfe von starkem Geruch nach Cyansäure ausgestoßen und die Glasröhre, in welcher man die Operation vornimmt, mit einem weissen, in Wasser schwer löslichen Sublimat bedeckt. Das letztere löst sich durch



stärkere Glühhitze in Stücken von der Glasröhre ab und verdampft unter fortwährender Entwicklung von Cyansäure; in der Regel nimmt es vor dem Verdampfen eine schwach gelbliche Färbung an. Die saure Reaction auf Lackmus, so wie die starke Entwicklung von Cyansäure beim Erhitzen geben wohl dem Schlusse eine große Wahrscheinlichkeit, daß das Sublimat zum größten Theil aus Cyanursäure besteht, welche bei gelinder Wärme bekanntlich theils unverändert sublimirt, theils in Cyansäure zerfällt.

Wenn beim Glühen der Cyamelursäure der Cyansäuregeruch nicht mehr wahrnehmbar ist, so stellt der Rückstand in dem Röhrchen ein gelbes Pulver dar von dem Ansehen des Mellons, und auch darin mit ihm übereinstimmend, daß es bei stärkerem Erhitzen Cyan entwickelt und endlich verschwindet.

*Saures Kalisalz.* Die interessanteste, aus dem dreibasischen cyamelursäuren Kali gewonnene Verbindung ist ein saures Kalisalz, dessen Zusammensetzung und Zersetzung über die Constitution der Säure Aufschluß zu geben scheinen.

Setzt man zu einer mäßig concentrirten, am besten etwas erwärmten Lösung des alkalischen Kalisalzes Essigsäure, so scheiden sich dünne Blättchen aus, welche im Sonnenlichte mit Regenbogenfarben glänzen. Die Krystallisation aus kochender Lösung und beim langsamen Erkalten liefert concentrische Krystalldrusen mit nadelförmigem Typus der einzelnen Krystalle; die Grundform ist aber auch hier ein oblonges, an den längeren Seiten zugespitztes Blättchen.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist etwas größer, als die der Säure; es reagirt sauer, und der Zusammensetzung nach sind zwei Aequivalente Kali des dreibasischen Salzes durch zwei Aequivalente Wasser vertreten.

1) 0,2715 Grm., bei 120° getrocknet, gaben 0,2710 Kohlensäure und 0,0297 Wasser.

2) 0,3605 Grm., bei 120° getrocknet, gaben nach der Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd 0,103 Chlorkalium.

3) 0,318 Grm., bei 130° getrocknet, im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,1055 schwefelsaures Kali.

Der Formel :  $\begin{matrix} 2 \text{ HO} \\ \text{KO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_{12} \text{ N}_7 \text{ HO}_3 \right.$  entspricht :

			I.	II.	III.
C <sub>12</sub>	72	27,68	27,22	"	"
N <sub>7</sub>	98	37,68	"	"	"
H <sub>3</sub>	3	1,15	1,21	"	"
O <sub>3</sub>	40	15,38	"	"	"
KO	47,1	18,11	"	18,05	17,94
	<u>260,1</u>	<u>100,00.</u>			

Das neben Schwefelsäure getrocknete Salz enthält noch 4 Äquivalente Krystallwasser, 12,16 pC.

1) 0,6955 Grm. verloren bei 120—130° 0,084 Grm. = 12,08 pC.

2) 1,0805 Grm. verloren bei 120° 0,132 Grm. = 12,22 pC.

Bei dem Glühen des trockenen Salzes treten dieselben Erscheinungen ein, wie beim Glühen der Säure. Nur kommt hier der gelbbraune Rückstand zum Flufs. Dieser ist in Wasser löslich, unlöslich in Weingeist. Die wässrige Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, scheidet eine schleimige Masse aus; filtrirt man von diesem Niederschlage, so zeigt das Filtrat alle Reactionen des *Mellonkaliums*. Es wird durch Weingeist niedergeschlagen, ferner durch Salzsäure gelatinös, durch Kali in Krystallen, welche unter dem Mikroskop ganz gleiche Beschaffenheit zeigen, wie der Niederschlag durch Kali in einer Mellonkaliumlösung.

Die bekannten blumenkohlartigen Drusen erhält man aus der wässrigen Lösung besonders deutlich, wenn zu dem gelben pulverförmigen Rückstande der Calcination, nachdem die Entwicklung von Cyansäure aufgehört hat, etwas geschmolzenes

Schwefelcyankalium gesetzt wird. Einige Bestimmungen, welche indeß mit kleinen Quantitäten angestellt werden mußten, so daß eine große Genauigkeit nicht zu erwarten stand, ergaben für das ohne Zusatz von Schwefelcyankalium dargestellte, einmal umkrystallisirte Product :

bei 180° getrocknet 33,1 pC. Kali,

ein anderes schwach geglüht 34,4 „ „

bei Zusatz von Schwefelcyankalium erhalten :

stark über der Spiritusflamme erhitzt 36,6 „ „

Aus der Formel des Mellonkaliums,  $K, C_6 N_4$ , berechnet sich 35,8 pC. Kali.

Wir kommen später noch einmal auf dieß Verhalten des sauren Salzes zurück.

Die beschriebenen Verbindungen der Cyamelursäure stelle ich hier zusammen :

*Dreibasisches Kalisalz :*

lufttrocken . . . . .  $3 KO, C_{12} N_7 HO_3 + 6 aq.$

bei 100° getrocknet . . .  $3 KO, C_{12} N_7 HO_3.$

*Einbasisches Kalisalz :*

neben Schwefelsäure getrocknet  $2 \frac{KO}{HO} \left\{ C_{12} N_7 HO_3 + 4 aq. \right.$

bei 120° getrocknet . . .  $2 \frac{KO}{HO} \left\{ C_{12} N_7 HO_3. \right.$

*Säure neben Schwefelsäure ge-*

trocknet . . . . .  $3 HO, C_{12} N_7 HO_3 + 5 aq.$

bei 120° getrocknet . . .  $3 HO, C_{12} N_7 HO_3.$

*Baryt* bei 100° getrocknet . .  $3 BaO, C_{12} N_7 HO_3 + HO.$

bei 250° getrocknet . . .  $3 BaO, C_{12} N_7 HO_3.$

*Silbersalz* bei 100° getrocknet .  $3 AgO, C_{12} N_7 HO_3 + 2 HO.$

*B. Ammelid.* Wenn die Mutterlauge, aus welcher sich das cyamelursäure Kali ausgeschieden hat, mit Essigsäure neutralisirt wird, so entsteht ein reichlicher Niederschlag. Dieser

Körper wurde mit kaltem, zuletzt mit heissem Wasser möglichst vollständig ausgewaschen und zur ferneren Reinigung aus der kalischen oder ammoniakalischen Lösung noch einmal durch Essigsäure präcipitirt. Trocken bildet es eine weisse pulverförmige Masse, die ausser in Alkalien auch in concentrirter Salpetersäure löslich ist. Die Verbindung mit Salpetersäure ist krystallisirbar, wird aber schon durch Wasser zersetzt. Beim Glühen läßt der Körper anfangs ein gelbliches Pulver zurück und verschwindet endlich vollkommen.

Alle diese Eigenschaften deuteten auf *Ammelin* oder *Ammelid*; die Analyse wies ihn als letzteres aus. Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd wurden in 5 Röhren folgende Verhältnisse von Stickstoff zu Kohlensäure beobachtet :

73	:	99	=	1	:	1,31
120	:	163	=	1	:	1,36
137	:	184	=	1	:	1,34
118	:	165	=	1	:	1,39
60	:	79	=	1	:	1,31
<hr/>						
508	:	690	=	1	:	1,35

oder in Aequivalenten ausgedrückt :

Stickstoff : Kohlenstoff = 3 : 4,05.

Ferner gaben 0,27 Grm., bei 100° getrocknet, 0,282 Kohlensäure und 0,090 Wasser.

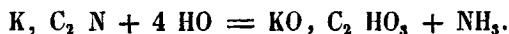
Ammelid		berechnet	gefunden
C <sub>12</sub>	72	28,2	28,48
N <sub>9</sub>	126	49,4	49,84
H <sub>9</sub>	.9	3,5	3,70
O <sub>6</sub>	48	18,9	17,98
<hr/>		255	100,00
			100,00.

Der Niederschlag, welcher in der salpetersauren Verbindung durch salpetersaures Silberoxyd hervorgebracht wird, enthält, bei 100° getrocknet, 37,4 pC. Silber, entsprechend der Formel :

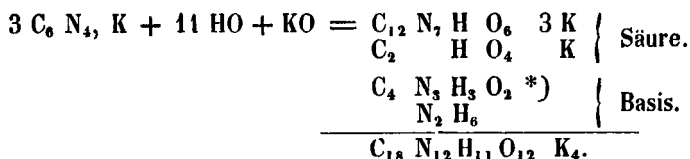


III. *Constitution der Cyamelursäure.* Wie früher angegeben, kann man für die Cyamelursäure zwei Formeln aufstellen, welche beide den analytischen Resultaten entsprechen und nur durch ein Atom Wasserstoff unterschieden sind:  $3 \text{HO}, \text{C}_{12} \text{N}_7 \text{O}_3$  und  $3 \text{HO}, \text{C}_{12} \text{N}_7 \text{HO}_3$ . Eine Entscheidung läßt sich in solchen zweifelhaften Fällen, wenn der fragliche Körper ein Zersetzungsproduct ist, dadurch treffen, daß man den Zusammenhang zwischen den abgeleiteten Körpern und dem ursprünglichen in einer Gleichung auszudrücken versucht, und der Formel den Vorzug giebt, welche sich auf die unbefangenste Weise in diese Gleichung einreicht. Gelingt die Aufstellung einer Zersetzungsgleichung nicht, so wird man doch auf eine gewisse Klasse von Körpern hingewiesen, welche bei der Untersuchung bisher übersehen, jetzt aber mit leichterer Mühe aufzufinden sind. Voraussetzung hierbei ist immer, daß die Zusammensetzung des zersetzten Körpers absolut feststeht, wenigstens in soweit die Verhältnisse seiner Elemente in Frage kommen.

Die neuesten Untersuchungen Liebig's haben zur Evidenz bewiesen, daß das Mellonkalium nach der Formel:  $\text{K}, \text{C}_6 \text{N}_4$  zusammengesetzt ist, und das darin enthaltene Radical:  $\text{C}_6 \text{N}_4$  analog dem Cyan als Salzbilder betrachtet werden muß. Wir haben vorläufig keinen Grund, weshalb wir diese Analogie nicht um einen Schritt weiter gelten lassen und zunächst auf die Zersetzung durch Kalilauge beim Kochen anwenden sollten. Wird Cyankalium mit Aetzkali gekocht, so zerfällt es unter Wasseraufnahme in eine wasserhaltige Säure, Ameisensäure, und einen basischen Körper, Ammoniak:



Suchen wir eine ähnliche Formel für das Mellon, so bietet sich die folgende an:



Außer den drei oben nachgewiesenen Producten, Cyamelursäure, Ammelid und Ammoniak, erscheint in dieser Gleichung die Formel der Ameisensäure, welche bisher nicht als Zersetzungsproduct aufgeführt wurde. Um ihre Anwesenheit zu erforschen, leitete man durch die alkalische Lösung, aus der das cyamelursäure Kali krystallisirt war, einen Strom von Kohlensäure so lange, bis man versichert seyn konnte, daß alles Aetzkali in kohlen-saures Salz übergeführt sey. Die ganze Masse wurde darauf unter wiederholtem Zusatz von kohlen-saurem Ammoniak im Wasserbade zur Trockne abgedampft und nach möglichst vollständiger Austrocknung mit Weingeist behandelt, in welchem sich das ameisensaure Kali zum größten Theil wenigstens hätte lösen müssen. Nachdem die weingeistige Flüssigkeit, um allen Alkohol zu entfernen, mehrmals mit Wasser eingetrocknet war, gab sie als Rückstand einen kleinen Theil einer schmierigen Salzmasse, welche noch viel kohlen-saures Kali einschloß. Die Quantität war zu geringe, um ein sicheres Resultat durch Darstellung eines Salzes liefern zu können; man beschränkte sich deshalb auf die Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd und Quecksilberoxyd in der neutralisirten Lösung. Fand nun zwar in der That eine Reduction statt, so bin ich doch weit entfernt, dieß als vollgültigen Beweis für die Anwesenheit der Ameisensäure anzusehen, da es schwierig, ja unmöglich ist zu behaupten, alle organischen Materien, welche dasselbe bewirken könnten, seyen vollständig ausgeschlossen, wenn auch die Kalilauge aus geschmolzenem Kalihydrat darge-

---

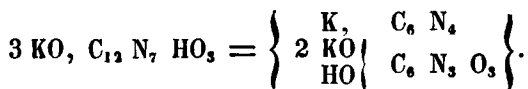
\*)  $\frac{1}{3}$  Aequivalent Ammelid.

stellt war. Die meisten Mutterlaugen waren zur Abscheidung des Ammelids mit Essigsäure neutralisirt und hier natürlich die Auffindung der Ameisensäure bei der großen Menge des essigsauren Kali's noch mehr erschwert. Eintrocknet und mit Weingeist behandelt, gab das essigsaure Salz eine nicht zu beachtende Menge an Rückstand.

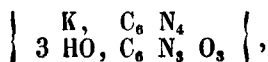
Sollten spätere Untersuchungen, welche auf die Ameisensäure von vorn herein ihr Augenmerk richten, den Beweis für ihre Anwesenheit liefern, so könnte man die Formel:  $C_{12}N_7HO_3$ , 3 KO als vollkommen begründet betrachten.

Die Zersetzung des sauren cyamelursauren Kali's ist es indess vorzugsweise, aus der ich mir eine Vorstellung von der Zusammensetzung und Constitution unserer Säure abgeleitet habe, welche das fragliche Atom Wasserstoff als wesentlich ansieht.

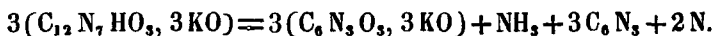
Es wurde oben angeführt, daß man beim gelinden Glühen des einbasischen Salzes einen Rückstand von Mellonkalium erhält. Nach unserer bisherigen Betrachtungsweise der Salze erscheint es räthselhaft, wie aus einem Sauerstoffsalze durch schwache Glühhitze ein Körper  $K C_6 N_4$  entstehen kann, der sowohl im Radical als in der Basis frei von O ist, also das Metall Kalium enthält. Man wird genöthigt, das Kalium als solches mit einem bestimmten Theile des Säureradicals in Verbindung zu bringen, oder, mit anderen Worten, Mellonkalium in dem cyamelursauren Kali anzunehmen. Demnach erscheint das dreibasische Salz als eine Verbindung von zweibasisch cyanursaurem Kali mit Mellonkalium :



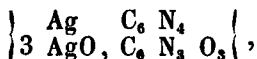
Bei der Behandlung mit Essigsäure erhielt man daraus :



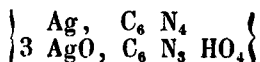
welches beim Erhitzen unter Entweichung von theils unveränderter, theils in Cyanursäure umgesetzter Cyansäure Mellonkalium zurückliefse. Beim Glühen des dreibasischen Salzes würde das Mellon vorzugsweise der Zersetzung unterworfen, weil das Umsetzungsproduct des cyanursäuren Kali's als cyan-saures Salz der Zersetzung widersteht; das Kalium des Mellonkaliums könnte auf Kosten des Wasserstoffs in dem basischen Wasser für das dritte Atom der Cyansäure in Anspruch genommen und so neben Cyan nur ein kleiner Theil Ammoniak bemerkbar werden, wie es wirklich der Fall :



Sind die cyamelursäuren Salze wirklich Doppelsalze von Mellonwasserstoff und Cyanursäure, so muß die Verbindung eine sehr innige seyn. Ich habe genau auf die Formen der Niederschläge unter dem Mikroskop geachtet, aber niemals verschiedene Formen, welche auf zwei verschiedene Körper hindeuteten, wahrnehmen können. Nur bei der Säure möchte ich dieß nicht mit derselben Entschiedenheit behaupten. Auffallend muß es dann ferner erscheinen, daß die Essigsäure den ganzen Kaligehalt der Cyanursäure fortnimmt, und die stärkeren Säuren auch dem Mellonkalium die Basis vollständig entziehen, da dieß bekanntlich bei den einfachen Salzen nicht geschieht. Auch gelang es nicht, durch eine ähnliche Behandlung, bei welcher das dreibasisch cyanursäure Silberoxyd gewonnen wird, ein basisches Salz der Cyamelursäure :



oder, nach Wöhler's Formel, der Cyanursäure (diese Annalen LXII, S. 241) :



darzustellen.

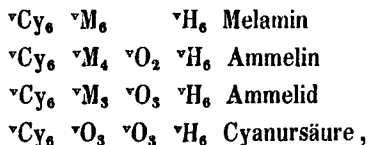
Einer früheren Bemerkung (S. 250) zufolge liegt es nahe, von dem Verhalten des sauren cyamelursäuren Kali's aus einen



Blick auf die Constitution der Sauerstoffsalze zu werfen. Von den beiden sich gegenüberstehenden Ansichten hält die am meisten populäre das Hydratwasser in der Säure durch ein Metall-oxyd in den Salzen vertreten, die andere den Wasserstoff im Säurehydrat durch ein Metall, nach Analogie der Wasserstoffsäuren. Offenbar dürfte die Zersetzung des einbasischen Kalisalzes, wenn der Beweis geführt werden kann, daß die von uns genommene Betrachtungsweise unrichtig, daß das Mellonkalium nicht als solches in den cyamelursäuren Salzen vorkommt, aber doch durch schwaches Glühen \*) aus dem sauren Salze erhalten wird, zu Gunsten der zweiten Davy-Liebig'schen Ansicht angesprochen werden.

Gerade in dieser Beziehung erhielt die Formel der Cyamelursäure:  $3 \text{HO}, \text{C}_{12} \text{N}_7 \text{O}_3$ , die sich nicht auf gleiche Weise in Mellonkalium und zweibasisch cyanursäures Kali zerfallen läßt, eine große Bedeutung, und ich versäume es deshalb nicht, alle Beziehungen, welche dieselbe empfehlen können, anzuführen.

Nach Liebig \*\*) besteht zwischen der Cyanursäure, dem Melamin und den daraus abgeleiteten Körpern folgende Relation:

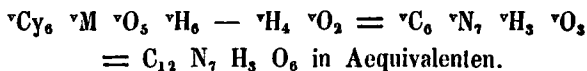


wobei die Zeichen Volumenatome und °M eine Verbindung von °N °H ebenfalls in Volumenatomen nach Otto's Bezeichnung bedeutet. Von den beiden Zwischengliedern  $\text{Cy}_6 \text{ M}_2 \text{ O}_4 \text{ H}_6$  und  $\text{Cy}_6 \text{ MO}_3 \text{ H}_6$  wurde das erstere späterhin in der Mellanuren-

\*) Die Ausgangspunkte der Discussionen Davy's über die Constitutionen der Säuren und Salze waren die chlorsauren und jodsauren Verbindungen aus dem gleichen Grunde. (Geschichte der Chemie von H. Kopp III, 19.)

\*\*) Diese Annalen Bd. XXVI und LVIII, S. 254.

säure, dem Producte einer raschen Destillation des Harnstoffs, von Wöhler und Liebig entdeckt. Die Cyamelursäure, nach Hinzufügung einer gewissen Quantität Wasser, wäre das zweite dieser Zwischenglieder :



Sie steht demnach der Cyanursäure am nächsten und entsteht mit einem andern Körper derselben Reihe, dem Ammelid, bei demselben Zersetzungsprocesse.

In einer Anmerkung \*) zu Völc kel's Untersuchungen über die Zersetzungsproducte der Schwefelblausäure macht uns Liebig mit einer Zersetzung des rohen Mellons bekannt, welches durch Glühen von Schwefelcyan erhalten war.

„Ich habe zuletzt gefunden, dafs dieses Mellon an kalte Kalilauge eine grofse Menge Mellonwasserstoffsäure abgibt : löst man dieses rohe Mellon durch anhaltendes Kochen in starker Kalilauge auf, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält ein leicht lösliches Kalisalz in schönen alkalisch reagirenden Krystallen, die, in concentrirter Lösung mit Essigsäure oder schwacher Salpetersäure versetzt, in ein schwer lösliches, schuppig krystallisirendes saures Salz übergangen.“

Die Analysen des Silbersalzes, welche angeführt werden, liefern für 100 Theile trocknes Salz 58,4—58,8—58,3—58,5 metallisches Silber und 48,83—48,88—49,06 Kohlensäure, so wie 3,7—4,1—4,0 Wasser. Aus den letzteren Zahlen berechnen sich im Mittel nach den jetzigen Aequivalenten ;

13,3 pC. Kohlenstoff  
0,44 „ Wasserstoff \*\*).

\*) Diese Annalen Bd. XLIII, S. 98.

\*\*) An der citirten Stelle sind für den Wasserstoff wahrscheinlich durch einen Druckfehler 0,15—0,16 pC. angegeben.

Die Zusammensetzung der Säure ist bei verschiedenen Krystallisationen aus erwärmter, verdünnter *Salpetersäure* gefunden:

	erste Krystallisation	zweite	dritte
C	32,3	32,3	30,7 (?)
H	1,57	1,86	2,00.

Die Säure krystallisirt *als glänzende Nadeln*.

Bis auf das Ansehen und die dritte Krystallisation der *Säure* stimmen Beschreibung und Zahlenresultate mit unsern Angaben über die Cyamelursäure überein. Ueber den Gehalt an Stickstoff bemerkt Liebig, daß es ihm nicht gelungen sey, übereinstimmende Resultate in der Bestimmung des Stickstoffs zu bekommen, doch ist nach dem qualitativen Verfahren das Verhältniß von  $C_8 : N_5$  angenommen. Die Verhältnisse  $C_{12} : N_7$  und  $C_8 : N_5$  sind so nahe verwandt, daß man  $C_{12} : N_7$  gelten lassen wird, sobald eine Kalibestimmung in dem sauren Salze das Verhältniß von 12 Aequivalenten Kohlenstoff auf 1 Aequivalent Kali bewahrheitet.

Um mir darüber Gewißheit zu verschaffen, stellte ich eine Quantität des alkalischen Salzes aus rohem Mellon dar. Die Auflösung in kochender Kalilauge geht unter Ammoniakentwicklung leicht von Statten, man erhält ein gelb gefärbtes Präparat, welches durch Behandeln mit Blutkohle leicht zu entfärben ist.

1,021 Grm. desselben, neben Schwefelsäure getrocknet, verloren bei  $120^\circ$  0,1445 Grm. = 14,15 pC. Wasser.

Das saure Salz, welches durch Essigsäure in der oben beim Producte aus Mellonkalium beschriebenen Form abgeschieden wurde, verlor nach dem Austrocknen neben Schwefelsäure bei  $120^\circ$  12,2 pC. (0,385 Grm. gaben 0,047 Gewichtsverlust). Bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure in der Glühhitze gaben 0,327 Grm. trockene Substanz 0,1065 schwefelsaures Kali, entsprechend 17,61 pC. Kali.

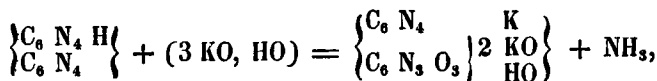
Diese Zahlen sind nicht unterschieden von den oben mitgetheilten und eine Identität in der *Zusammensetzung* kaum

zweifelhaft. Die durch *Salzsäure* abgeschiedene Säure zeigte nach meinen Beobachtungen nicht die Abweichung von der Cyamelursäure aus Mellonkalium, dafs sie als *nadelförmig* im Gegensatz zu körnig beschrieben werden könnte, vielmehr sah ich ganz die nämlichen Formen.

Der Vorgang bei der Bildung dieses Salzes aus dem Mellon  $C_6 N_4$  erscheint sehr einfach nach der wasserstofffreien Formel:

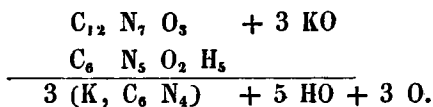


Sollte der Procefs wirklich nur diese beiden Producte liefern, so könnte indefs aus dem Gehalt von Mellonwasserstoff auch die folgende Relation abgeleitet werden:



welche unserer ersten Annahme entspricht.

Schliesslich mache ich noch auf eine unvollständige Beziehung der Formel:  $C_{12} N_7 O_3, 3 KO$  zu Mellonkalium aufmerksam. Betrachtet man Ammelid und Ammoniak als weitere Zersetzungsproducte von Ammelin,  $C_6 N_5 H_5 O_2$ , so ist:



Diese Zersetzungsweise ist insofern geprüft, dafs man eine etwa stattfindende Entwicklung von Wasserstoff beachtet, aber nicht bestätigt gefunden hat. Wäre nicht die Darstellungsweise des Mellonkaliums der vollständigste Beweis dagegen, so könnte man versucht seyn, im Mellonkalium noch ein Atom O anzunehmen.

Vorstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Prof. Liebig im Giefsener Laboratorium begonnen und später zu Hause fortgesetzt.