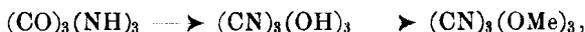


25. A. Hantzsch: Die Cyanursäure als Pseudosäure.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Dass die Cyanursäure als Tricarbimid und somit als eine Pseudosäure aufzufassen ist, die erst durch Umlagerung der Gruppen CO.NH in C(OH):N die normalen Salze von der Form C(OMe):N erzeugt, ist durch gewisse physikalische Constanten bereits sehr wahrscheinlich geworden; z. B. dadurch, dass ihre Verbrennungswärme der ihrer Stickstoffester und nicht ihrer Sauerstoffester entspricht, ferner dadurch, dass von den zwei isomeren Mercurisalzen $(\text{CO})_3(\text{Nhg})_3$ und $(\text{CN})_3(\text{Ohg})_3$ ersteres direct aus der Säure, letzteres aus dem Alkalisalz entsteht, wonach also für die Säure die Formel $(\text{CO})_3(\text{NH})_3$ und für die Alkalisalze die Formel $(\text{CN})_3(\text{OMe})_3$ wahrscheinlich wird. Dennoch ist der directe Beweis, dass die Cyanursäure eine Pseudosäure ist, d. i. der wirkliche Nachweis der intramolekularen Umlagerung,



bisher noch nicht geliefert. Diese Umlagerung kann sich, da die Cyanursäure drei isomerisirbare Gruppen CONH enthält, dreimal wiederholen, und so würde der strenge Beweis sich in die drei Nachweise von der intramolekularen Umlagerung der (willkürlich bezeichneten) ersten, zweiten und dritten Gruppe $\text{CO.NH} \longrightarrow \text{C(OH):N}$ oder C(OMe):N gliedern. Dieser strenge Nachweis steht allerdings noch aus; doch kann die Isomerisation der ersten Gruppe wenigstens wahrscheinlich gemacht, die der dritten Gruppe aber direct bewiesen werden.

Dass die erste Gruppe CO.NH sich in wässriger Lösung wie die einer Pseudosäure verhält, wird dadurch wahrscheinlich, dass die sehr schwache und daher natürlich nur als einbasische Säure dissociirende Cyanursäure einen mit steigender Temperatur steigenden Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit besitzt; eine Eigenthümlichkeit, die für viele Pseudosäuren mit Ionisationsisomerie charakteristisch ist¹⁾, im Gegensatz zu echten Säuren, deren Temperaturcoefficient mit steigender Temperatur sinkt²⁾.

Dass die dritte, d. i. die nach Ueberführung von 2 Gruppen CO.NH in die Salzform C(OMe):N noch übrig gebliebene Gruppe CO.NH bei der Salzbildung zu C(OMe):N isomerisirt wird, wird durch die folgenden, bisher verborgen gebliebenen Thatsachen bewiesen: Die Cyanursäure verhält sich gegenüber den stärksten Basen

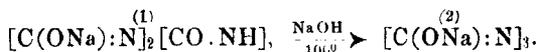
1) A. Hantzsch, diese Berichte 32, 584 [1899].

2) H. Euler, Zeitschr. für phys. Chem. 21, 259.

bei gewöhnlicher Temperatur unter allen Bedingungen nur als eine zweibasische Säure; sie verwandelt sich aber bei höherer Temperatur (annähernd bei 100°) in alkalischer Lösung in eine dreibasische Säure. Die Cyanurate sind also bei gewöhnlicher Temperatur selbst bei Anwesenheit überschüssiger starker Basen nur secundäre Salze $C_3N_3O_3Me_2H$; erst bei etwa 100° bilden sich durch den Ueberschuss des Alkalis oder Erdalkalis tertiäre Salze $C_3N_3O_3Me_3$. Die Ursache, weshalb die Cyanursäure in wässrig-alkalischer Lösung bei höherer Temperatur aus einer zweibasischen zu einer dreibasischen Säure wird, kann nur durch Annahme einer intramolekularen Umlagerung erklärt werden, durch die eine an sich nicht direct salzbildende Gruppe (d. i. die letzte Gruppe $CO.NH$) in eine direct salzbildende, d. i. in die Gruppe $C(OH):N$ bzw. $C(OMe):N$ verwandelt wird.

Dem entspricht die grundlegende Beobachtung, die mich zu dem erneuten Studium der schon längst so vielfach untersuchten Cyanurate geführt hat: dass sich die Säure in mässig concentrirtem Natron bei gewöhnlicher Temperatur klar löst, aber aus dieser Lösung, die keine Uebersättigungserscheinungen zeigt und nachweislich nur secundäres Natriumsalz enthält, beim Erhitzen als tertiäres Natriumsalz gefällt wird, das nunmehr auch von der Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr (oder mit einer nicht mehr messbaren) Geschwindigkeit gelöst wird.

Das secundäre Natriumsalz besitzt also die Formel (1), das tertiäre die Formel (2); letzteres entsteht dadurch, dass die letzte Gruppe $CO.NH$ durch das Natron erst bei höherer Temperatur in $C(OH):N$ isomerisirt und als $C(ONa):N$ fixirt wird.

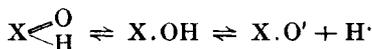


Aehnliches gilt auch für die Erdalkalisalze: aus einem System (Cyanursäure + 3 Natron) werden bei gewöhnlicher Temperatur stets nur secundäre Baryum- und Calcium-Cyanurate $C_3N_3O_3H(ba, ca)_2$, und erst bei 100° die tertiären Salze $C_3N_3O_3(ba, ca)_3$ gefällt, obgleich die tertiären Erdalkalisalze mindestens ebenso schwer löslich sind als die secundären. Am augenfälligsten erscheinen diese Verhältnisse bei den Silbersalzen: bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Lösungen von $(C_3N_3O_3H_3 + 2NaOH)$, also des Dinatriumsalzes, natürlich das rein weisse Disilbersalz gefällt; aber aus Lösungen von $(C_3N_3O_3H_3 + 3NaOH)$ entsteht bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes Gemisch von Disilbersalz und Silberoxyd, und wiederum erst bei 100° das weisse Trisilbersalz; ja das braune Gemisch von $2C_3N_3O_3HAg_2 + Ag_2O$ verwandelt sich beim Kochen unter Wasser ebenfalls in das weisse Salz $C_3N_3O_3Ag_3$, was wohl das deutlichste Zeichen

dafür ist, dass bei der Bildung oder Fällung der tertiären Cyanurate nicht etwa, wie bei der der Phosphate, die Löslichkeitsverhältnisse eine entscheidende Rolle spielen. Uebrigens lässt sich auch durch Leitfähigkeit nachweisen, dass in einer wässrigen Lösung des Trinatriumsalzes oder in der mit ihr identischen Lösung von $(C_3N_3O_3H_3 + 3NaOH)$ bei gewöhnlicher Temperatur ein Molekül freies Natron, also nur das Dinatriumsalz bzw. ein System $(C_3N_3O_3Na_2H, NaOH)$ vorhanden ist. So bleibt auch nach Verdunsten einer solchen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ein von dem sehr gut charakterisirten Trinatriumsalz verschiedenes Gemisch von Dinatriumsalz und freiem Natron zurück. Man kann diese Erscheinung als auch eine mit der Temperatur abnorm veränderliche Hydrolyse der Cyanurate betrachten. Denn die Salze $C_3N_3O_3Me_3$ sind bei gewöhnlicher Temperatur total hydrolysiert in $C_3N_3O_3Na_2H + NaOH$; während aber nun bei zunehmender Temperatur in normalen Fällen die Hydrolyse wegen der unter gleichen Umständen stark zunehmenden Dissociation des Wassers ebenfalls zunimmt, findet hier das Gegentheil statt, und zwar in Folge der intramolekularen Umlagerung:



Eine Abnahme der Hydrolyse von Alkalisalzen bei Zunahme der Temperatur ist also ein neues Kriterium einer intramolekularen Umlagerung, oder mit anderen Worten dafür, dass die betreffenden Salze aus einer Pseudosäure hervorgegangen sind. Diese Diagnose ist natürlich nur für solche Pseudosäuren anwendbar, die sich (wie die Pseudocyanursäure) in so schwache echte Säuren umlagern, dass deren Alkalisalze noch merkliche Hydrolyse zeigen. Wo dies nicht der Fall ist, tritt dafür die complementäre Erscheinung in Form der bereits oben erwähnten, schon länger von mir nachgewiesenen Diagnose von Pseudosäuren durch ihre abnormen Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit hervor. Denn diese Erscheinung bedeutet natürlich eine abnorme Zunahme der Dissociation, also der Stärke einer Säure in Folge der Verschiebung des Gleichgewichts:



Pseudosäure Echte Säure ionisirt

von links nach rechts mit steigender Temperatur. Die Zunahme der Stärke einer Säure muss sich natürlich bei ihren Salzen als eine Abnahme der Hydrolyse bei steigender Temperatur äussern.

In der That wird auch die Zunahme der Stärke, d. i. der basenbindenden Kraft, der Cyanursäure mit steigender Temperatur dadurch angezeigt, dass, wie eingangs erwähnt, ihr Temperaturcoefficient der

Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wächst, also die Säure hierbei wirklich stärker wird — während bei echten Säuren sich die umgekehrte Erscheinung zeigt.

Dieses Wachsthum der Stärke mit steigender Temperatur zeigt sich natürlich bei der sehr schwachen, als einbasische Säure dissociirenden Cyanursäure nur bei der ersten Gruppe CO.NH, wie sich umgekehrt der Uebergang der zweibasischen Säure in die dreibasische Säure bei steigender Temperatur nur bei der dritten Gruppe CO.NH bisher hat nachweisen lassen. Für die zweite Gruppe steht dieser Nachweis noch aus; doch wird zweifellos auch für diese mittlere Gruppe dasselbe gelten, was für die erste mit Wahrscheinlichkeit und für die letzte mit Sicherheit erwiesen ist.

Diese Ergebnisse lassen sich unter Berücksichtigung von bereits früher bekannten Thatsachen folgendermaassen zusammenfassen:

Die feste Cyanursäure ist Tricarbimid, also eine totale Pseudosäure und daher »Pseudocyanursäure« zu nennen. Ihre drei Pseudogruppen CO.NH lassen sich zu den salzbildenden Gruppen C(OH):N bzw. C(OMe):N isomerisiren. Diese dreimal sich wiederholende Isomerisation erfolgt natürlich stufenweise und wie alle derartigen Vorgänge um so schwieriger, je weiter sie bereits fortgeschritten ist. Die erste Gruppe CO.NH wird schon durch Wasser partiell isomerisirt; denn die Verbindung $C_3N_3O_3H_3$ ist zufolge ihrer Leitfähigkeit in wässriger Lösung eine schwache, streng einbasische Säure; diese Isomerisation nimmt als endothermer Vorgang zufolge des Wachstums des Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur zu, und wird durch 1 Mol. Base so gut wie vollständig, da die primären Cyanurate $C_3N_3O_3H_2Me$ sich fast wie Neutralsalze verhalten. Die zweite Gruppe CO.NH wird durch Basen in wässriger Lösung nur partiell in C(OMe):N verwandelt; denn derartige Lösungen ($C_3N_3O_3H_3$, 2 NaOH) sind weitgehend hydrolysirt; die Umwandlung wird nur dann bei gewöhnlicher Temperatur total, wenn die betreffenden Salze (z. B. des Calciums, Baryums und Silbers) unlöslich sind. Die dritte Gruppe CO.NH wird bei gewöhnlicher Temperatur trotz Anwesenheit überschüssiger Basen und sogar trotz Unlöslichkeit der tertiären Salze überhaupt nicht merklich verändert; denn die Cyanursäure ist unter diesen Bedingungen streng zweibasisch. Ihre secundären Salze sind alle noch zu einem Drittel »Pseudosäure«, entsprechend der Formel $(CN.OMe)_2(CO.NH)$. Ob sie diese Gruppen CO und NH in Orthostellung (Formel I) oder in Parastellung (Formel II) enthalten, lässt sich nicht entscheiden, doch spricht die grössere Symmetrie der Para-Formel wohl eher für die letztere Annahme.



Die dritte Gruppe CO.NH wird erst bei etwa 100° salzbildend, also zu C(OMe):N, wieder ein Zeichen dafür, dass diese Isomerisation ein endothermer Vorgang ist. Die tertiären Cyanurate besitzen natürlich die eindeutige Formel der echten Trioxycyanursalze $(\text{CN})_3(\text{OMe})_3$.

Eigenthümlich sind noch zwei andere, bei den Cyanuraten gemachte Beobachtungen. Erstens wird der Krystallwassergehalt derselben nicht nur von der Temperatur in dem bekannten Sinne beeinflusst, dass bei höherer Temperatur die wasserärmeren Salzhydrate gefällt werden, sondern in ganz ähnlicher Weise auch durch Hydroxytionen. So werden aus einer Lösung $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 2 \text{NaOH})$, also des secundären Natriumcyanurats, durch Calcium- oder Baryum-Chlorid in der Kälte die Trihydrate $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{Ba, Ca})\text{H}, 3 \text{H}_2\text{O}$, in der Hitze die Monohydrate $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3(\text{Ba, Ca})\text{H}, \text{H}_2\text{O}$, gefällt. Aus einer Lösung $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 3 \text{NaOH})$, die also bei gewöhnlicher Temperatur secundäres Salz neben freiem Natron enthält, werden dementsprechend zwar secundäre (und nicht tertiäre) Calcium- und Baryum-Salze, aber nur als Monohydrate gefällt, also in derselben Form, in der sie aus einer Lösung $(\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3 + 2 \text{NaOH})$ erst bei 100° entstehen. Da nun der Wassergehalt der bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Trihydrate weder durch Anwesenheit von Salzen, noch von Alkohol in der zu fällenden Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf den der Monohydrate herabgedrückt werden kann, so muss diese Fähigkeit eine spezifische Eigenschaft der freien Alkalien sein. Hydroxytionen wirken also auch in gewissen, selbst ziemlich verdünnten Salzlösungen wasserentziehend, indem sie das wasserärmere Salz ausscheiden, das ohnedem erst bei höherer Temperatur entsteht.

Zweitens sind Eigenthümlichkeiten bei der Umwandlung wasserfreier oder wasserarmer Cyanurate in die wasserreichsten Hydrate vorhanden. So lassen sich z. B. zwar die Trihydrate, z. B. $(\text{CNO})_3\text{HBa} + 3 \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CNO})_3\text{HCa} + 3 \text{H}_2\text{O}$, durch Erhitzen im Thermostaten oder sogar durch Kochen mit Wasser in die wasserärmeren Monohydrate $(\text{CNO})_3\text{HBa} + \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{CNO})_3\text{HCa} + \text{H}_2\text{O}$ überführen; es ist aber bemerkenswerther Weise nicht möglich, umgekehrt die Monohydrate bei gewöhnlicher Temperatur in die Trihydrate zurückzuverwandeln; sie bleiben auch bei langem Verweilen unter Wasser unverändert; die Hydratationsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist also anscheinend (fast) gleich Null. Diese Erscheinungen zeigen eine ziemlich weitgehende Analogie mit den von van't Hoff an Gyps studirten Verzögerungserscheinungen und sind jedenfalls auch ebenso zu deuten. Nach van't Hoff verzögert sich auch die Herstellung des stabilen Gleichgewichtes um so stärker, je höher die Basicität der Säure ist, wofür als Beispiel einerseits die Chloride und Nitrate der Alkalien angeführt werden, welche keine

Verzögerungserscheinungen zeigen, und andererseits deren Sulfate und Carbonate, bei denen Uebersättigungsvorgänge eine wichtige Rolle spielen. Das eben besprochene Verhalten der Cyanurate bestätigt diese Regel für die im Maximum dreibasische Cyanursäure um so mehr, als schon bei den Lösungen der freien Säure Uebersättigungserscheinungen besonders stark auftreten. Derartige Verzögerungen werden aber nicht nur mit steigender Werthigkeit der Säuren, sondern auch der Basen zunehmen, also bei Erdalkalisalzen in höherem Grade als bei Alkalisalzen vorhanden sein, was durch die obigen Erscheinungen ebenfalls bestätigt wird.

Auch das tertiäre Natriumcyanurat zeigt ein auffallendes, den eben erwähnten Erscheinungen vergleichbares Verhalten. Während eine concentrirte Lösung von Cyanursäure in überschüssiger Natronlauge (die also secundäres Natriumsalz neben freiem Alkali enthält) beliebig lange bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden kann, ohne eine Spur des festen, tertiären Natriumsalzes, selbst beim Einimpfen, abzuschneiden, kann andererseits auch das durch Erhitzen derselben Lösung ausgefallene, tertiäre Salz monatelang in Berührung mit seiner Mutterlauge bei gewöhnlicher Temperatur bleiben, ohne sich merklich aufzulösen, also ohne das bei gewöhnlicher Temperatur beständige System (secundäres Natriumcyanurat + freies Natron) zurückzubilden. Auch hierbei werden vermuthlich Verzögerungserscheinungen mit in's Spiel kommen; ausserdem wird aber vielleicht die Rückverwandlung auch dadurch gehindert werden, dass der Vorgang (Trinatriumcyanurat \rightarrow Dinatriumcyanurat + Natron) nicht eine einfache Hydrolyse, sondern gleichzeitig eine intramolekulare Umlagerung darstellt, indem hierbei die eine der drei Gruppen C(ONa):N nicht in C(OH):N, sondern in CO.NH umgewandelt wird.

Die meisten hydratischen Cyanurate halten 1 Molekül Wasser so fest, dass sie nicht ohne Zersetzung entwässert werden können. Man könnte deshalb versucht sein, anzunehmen, dass das so zäh festgehaltene letzte Wassermolekül chemisch gebunden sei, also z. B. bei den secundären Salzen im Sinne einer der beiden Formeln:



Doch spricht hiergegen der Umstand, dass das monohydratische, secundäre Silbersalz sich sehr leicht entwässern lässt, wonach also weniger der Cyanursäurerest als die Natur des Metalls mit der Bindefestigkeit des Wassers zusammenhängt.

Auffallend ist endlich gegenüber der Existenz von Trimetallcyanuraten der Alkalimetalle, des Baryums, Calciums, Silbers und Quecksilbers, dass ein tertiäres, ja auch ein secundäres Magnesium-

salz nicht besteht und statt dessen Gemische des primären Salzes mit freiem Magnesiumhydroxyd niederfallen. Ein Aluminiumcyanurat ist überhaupt nicht zu erhalten. Diese Erscheinungen beruhen jedenfalls theilweise auf der grossen Schwäche der Cyanursäure; theilweise aber zweifellos auf der intramolekularen Umlagerung bei der Salzbildung, also darauf, dass zur Umwandlung der indifferenten Gruppe CO.NH in die saure Gruppe C(OH):N bzw. C(OMe):N eine mit steigender Umwandlung steigende Concentration an Hydroxylionen erforderlich ist, die von so schwachen Basen wie Magnesia und anderen nicht mehr erreicht wird. Jedenfalls unterscheidet sich hierin die Cyanursäure scharf von der allerdings viel stärkeren Phosphorsäure.

Experimentelles.

Von den bekannten Angaben über die Eigenschaften der Cyanursäure ist nur eine zu berichtigen, nämlich die über ihre Stärke. Nach Bader¹⁾ soll sie bei 25° die Dissociationsconstante $K = 0.000038$ besitzen. Dieser Werth ist jedoch unrichtig; die wahre Dissociationsconstante der Cyanursäure beträgt nur 0.000018 bei 25°, ist also kaum halb so gross. Denn die Leitfähigkeiten aller Präparate von verschiedenster Herkunft sind nach den Messungen des Hrn. Dr. F. Hofmann die folgenden:

	v	128	256	512	1024
1. Säure aus Harnstoff	μ_1	1.7	2.4	3.5	5.1
2. » » Cyanurchlorid	μ_2	1.6	2.3	3.5	5.0
3. » » Cyanurbromid	μ_3	1.7	2.4	3.5	5.1
4. » » Cyanursäureester	μ_4	1.8	2.7	—	—
5. » » Cyanuraten	μ_5	1.7	2.5	—	—
6. » » Cyamelid	μ_6	1.6	—	—	—

woraus sich mit vorzüglicher Uebereinstimmung die obige Constante berechnet. Cyanursäure ist also gerade hundert Mal so schwach als Essigsäure.

Entsprechend der Identität der Leitfähigkeit sind auch alle diese Säuren von verschiedenster Herkunft identisch; zahlreiche Versuche zum Nachweis einer isomeren Cyanursäure waren stets erfolglos. Dass der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit in der für Pseudosäuren charakteristischen Weise mit der Temperatur stark wächst, zeigen die folgenden, von meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. M. Lehmann, freundlichst ausgeführten Messungen, die sich jedoch wegen der Schwerlöslichkeit der Säure nur für ziemlich verdünnte Lösungen und

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 6, 310.

nicht unter 25° ausführen liessen. Der Einfachheit wegen wurde als Temperaturcoefficient die Grösse $\frac{d\mu}{d\tau} = \frac{\mu' - \mu}{\tau' - \tau}$ berechnet; zum Vergleich mit dem Verhalten echter (nicht isomerisirbarer) Säuren sind für Benzoësäure die nach obiger Formel umgerechneten Temperaturcoefficienten angefügt.

Cyanursäure bei v_{32} .						
τ	20	38	45	50	55	63
μ	0.7220	0.8295	1.0910	1.230	1.395	1.710
$\beta = \frac{\mu' - \mu}{\tau' - \tau}$	0.0215	0.0261	0.0278	0.0330	0.0393	

Cyanursäure bei v_{61} .					
τ	25	35	40	49	57
μ	1.105	1.425	1.621	2.010	2.408
$\beta = \frac{\mu' - \mu}{\tau' - \tau}$	0.032	0.0392	0.0435	0.0497	

Benzoësäure bei v_{50} und v_{100} .							
τ	20	25	30	35	40	45	50
β bei v_{50}	0.282	0.282	0.254	0.262	0.234	0.226	
β bei v_{100}	0.410	0.394	0.350	0.336	0.332	0.328	

Cyanurate.

Von diesen vielfach untersuchten Salzen seien in Folgendem natürlich nur die noch nicht bezw. die nicht richtig beschriebenen angeführt.

a) Primäre Cyanurate.

Die Monometallsalze reagiren gegen Phenolphthaleïn neutral; somit lässt sich ein Molekül Cyanursäure mittels dieses Indicators durch ein Molekül Alkali titriren, indem mehr als ein Molekül Base die Lösung roth färbt. Derartige Titrationen wässriger Cyanursäurelösungen mit $1/10$ -normalem Natron ergaben im Mittel 15.33 pCt. NaOH; gefunden für $C_3N_3O_3H_2Na = 15.23$ pCt.

Alle primären Cyanurate existiren unter den verschiedensten Bedingungen, gleichviel ob sie bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° , oder aus verdünnter oder concentrirter, wässriger Lösung gefällt werden, stets nur in einer einzigen Form, mit constantem Wassergehalt. Die zahlreichen Analysen der einzelnen Salze beziehen sich auf derartige Präparate von verschiedener Darstellungsart.

Das Ammoniumsalz, $C_3N_3O_3H_2(NH_4) + H_2O$, verliert schon an der Luft langsam Ammoniak und hinterlässt bei etwa 130° reine Cyanursäure.

Ber. N 34.4. Gef. N 34.2.

Ber. $(NH_3 + H_2O)$ 21.30. Gef. 21.2, 21.1.

Calciumsalz, $C_3N_3O_3H_2Ca + 4H_2O$, wird aus den Lösungen obiger Salze mikrokristallinisch, bezw. in sehr feinen Nadelchen erhalten, die sich nur in kochendem Wasser merklich lösen.

Analysen des lufttrocknen Salzes:

Ber. Ca 10.9. Gef. Ca 10.9, 10.8.

Selbst bei 200° hält es noch etwas Wasser zurück.

Ber. H_2O 19.8. Gef. H_2O 18.5.

Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Verfärbung.

Magnesiumsalz, $C_3N_3O_3H_2Mg + 7H_2O$, wird stets nur in Form dieses Heptahydrats erhalten, bildet in heissem Wasser ziemlich leicht lösliche Nadeln und kann auch nicht ohne Zersetzung entwässert werden. Die Analysen beziehen sich auf Salze von verschiedener Darstellungsart.

Ber. Mg 5.75. Gef. Mg 5.89, 5.75, 5.63, 5.60.

Auch beim Versetzen von secundärem Natriumcyanurat mit Magnesiummischung wird nur dasselbe primäre Salz mit gleichem Wassergehalt gefällt.

Ber. Mg 5.75. Gef. Mg 5.77.

Das zu erwartende secundäre Salz entsteht also nicht.

Aus Aluminiumsalzen wird durch primäres Cyanurat keine Fällung, durch secundäres Cyanurat reine Thonerde (also kein Aluminiumcyanurat) gefällt.

b) Secundäre Cyanurate.

Natriumsalz, $C_3N_3O_3HNa_2 + H_2O$, scheidet sich nicht nur aus Lösungen von 1 Mol.-Gew. Säure in 2 Mol.-Gew. Natron beim Abdampfen ab, sondern auch aus stärker alkalischen Lösungen, z. B. von 1 Mol.-Gew. Säure in 3 Mol.-Gew. Natron oder auch, wie schon Ponomarew¹⁾ fand, aus der des Trinatriumsalzes, wenn man letztere bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt oder mit Alkohol fällt. Es lässt sich aus Wasser in Form kleiner Nadelchen umkristallisiren, die bei etwa 130° wasserfrei werden.

Ber. H_2O 9.42, Na 26.59.

Gef. » 9.28, » 26.62.

Die stark alkalische Lösung lässt sich durch 1 Mol.-Gew. Salzsäure auf den neutralen Punkt titriren, wobei also das primäre Salz entsteht.

Ber. für 1 Atom Na in $C_3N_3O_3HNa_2$ 11.36. Gef. 11.5, 11.5.

Die sehr starke Hydrolyse zeigt sich aus folgenden Leitfähigkeiten, die mit der Verdünnung sehr stark wachsen.

v	32	64	128	256	512
μ	176.5	198.3	217.5	238.3	249.2

¹⁾ Diese Berichte 18, 3269 [1885].

Der Vergleich mit secundärem Natriumphosphat zeigt, dass das secundäre Cyanurat weit mehr hydrolytisch gespalten ist, denn es beträgt die Differenz A_{512-64} beim Cyanurat 51 Einheiten, beim Phosphat nur 25 Einheiten.

Dass das System ($C_3N_3O_3H_3 + 2NaOH$) in wässriger Lösung identisch ist mit der Lösung des Dinatriumsalzes, und dass auch nach dem Kochen diese wieder erkalteten Lösungen kein anderes (isomeres) Salz enthalten, wurde dadurch constatirt, dass die Leitfähigkeit aller dieser Lösungen bei gleicher Verdünnung fast gleich gross war, bezw. fast unverändert blieb. Bei diesen Versuchen muss jedoch die Luft möglichst ausgeschlossen werden, da das Salz infolge des hydrolytisch abgespaltenen Natrons energisch Kohlensäure anzieht und dadurch seine Leitfähigkeit vermindert.

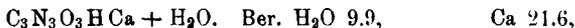
Secundäres Calciumsalz. Das Trihydrat wird aus den Natriumsalzlösungen bei 0° und ebenso bei gewöhnlicher Temperatur in beliebiger Verdünnung gefällt; es wird bei 165° wasserfrei. Die folgenden Analysen beziehen sich sämtlich auf Präparate von verschiedener Darstellungsart.



Ber. H_2O 24.4, Ca 18.1.

Gef. » 24.5, 24.3, 24.6, 24.6, » 18.1, 17.9, 17.8, 18.1, 18.2.

Das Monohydrat wird aus kochenden, aber im übrigen beliebig bereiteten bezw. beliebig verdünnten Lösungen stets gefällt; es wurde ebenfalls bei etwa 165° entwässert.



Gef. » 9.9, 9.8, 9.8, » 21.5, 21.4, 21.6, 21.7.

Das Trihydrat verwandelt sich auch durch Erhitzen auf 100° oder durch Kochen mit Wasser in das Monohydrat:

Ber. Ca 21.6. Gef. Ca 21.6,

aber der umgekehrte Vorgang, also die Zurückverwandlung des Monohydrats in das Trihydrat beim Stehen unter Wasser liess sich nicht nachweisen; jedenfalls ist die Hydratisierungsgeschwindigkeit in Folgeder sehr geringen Löslichkeit äusserst gering.

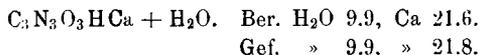
Dass auch concentrirte Chlorcalciumlösung (1), Kochsalzlösung (2) oder Alkohol (3) bei gewöhnlicher Temperatur trihydratisches Salz fällen, zeigen folgende Analysen:

Gef. H_2O (1) 24.5, (2) 24.3, (3) 24.3.

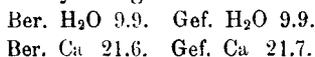
» Ca (1) 17.9, (2) 18.0, (3) 18.1.

Um so auffallender ist die wasserentziehende Wirkung des Natrons; denn aus Lösungen von ($C_3N_3O_3H_3 + 3NaOH$) oder der damit identischen Lösung des Trinatriumsalzes entsteht, selbst bei 0° .

das monohydratische, secundäre Calciumcyanurat, also nicht das tertiäre Salz:

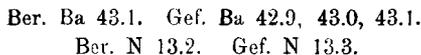


Auch bei noch grösserem Ueberschuss von freiem Alkali wird weder das wasserfreie secundäre, noch das tertiäre Salz, sondern wieder das secundäre Monohydrat gefällt.

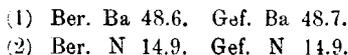


Secundäres Baryumcyanurat wird ebenfalls in der Kälte stets als Trihydrat, in der Hitze oder bei Anwesenheit freien Alkalis auch bei gewöhnlicher Temperatur, stets als Monohydrat gefällt. Beide Formen bilden auch, gleich den Calciumsalzen, mikrokristallinische Nadelchen. Wenn Ponomarew¹⁾ sagt: »Das secundäre Baryumsalz krystallisirt mit 4 Mol. Wasser und nicht mit 3 Mol., wie Wöhler fand«, so kann nach den folgenden Analysen nicht diese Angabe, sondern nur die von Wöhler bestätigt werden.

Trihydrat, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{HBa} + 3\text{H}_2\text{O}$, bleibt bis über 200° gewichtskonstant und zersetzt sich bei noch höherer Temperatur unter Bräunung.



Monohydrat, $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{HBa} + \text{H}_2\text{O}$, entsteht sowohl aus der Lösung des secundären Natriumsalzes bei 100° (1), als auch aus derselben Lösung bei Anwesenheit von mindestens 1 Mol. Alkali, also aus der Lösung ($\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{H}_3, 3\text{NaOH}$) bei 0° (2). Auch das Monohydrat lässt sich nicht durch Erhitzen entwässern.



Der einzige Unterschied zwischen den Calcium- und Baryumcyanuraten besteht in der ausserordentlichen Festigkeit, mit der die Letzteren ihr Krystallwasser festhalten. Denn das trihydratische Baryumsalz lässt sich im Gegensatz zum Calciumsalz im trocknen Zustande durch Erhitzen im Thermostaten überhaupt nicht zu monohydratischem Salz entwässern, obwohl letzteres durch Fällung bei Siedehitze oder bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali in der auszufällenden Lösung erhalten wird. Vielleicht ist diese Erscheinung so zu erklären, dass das Trihydrat nur in gelöstem oder ionisirtem Zustande in das Monohydrat verwandelt werden kann, nicht aber in festem Zustande, in welchem der Molekülverband starrer und damit das Beharrungsvermögen wesentlich stärker geworden ist.

¹⁾ Diese Berichte 18, 3269 [1885].

Secundäres Silbercyanurat wird nicht nur aus Lösungen des secundären, sondern auch des primären Natriumcyanurats durch Silbernitrat gefällt, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur stets als Monohydrat, bei 100° als wasserfreies Salz. Letzteres entsteht auch aus Ersterem durch Erhitzen im Thermostaten auf 100° oder durch Kochen mit Wasser. Die zahlreichen Analysen beziehen sich theils auf die Fällung aus primärem, theils auf die aus secundärem Natriumsalz.

Monohydrat, $C_3N_3O_3HAg_2 + H_2O$.

Ber. Ag 59.8. Gef. Ag 59.7, 59.9, 59.8.

Ber. H₂O 5.0. Gef. H₂O 5.1, 4.9.

Wasserfreies Salz, $C_3N_3O_3HAg_2$, zum Theil aus siedender Lösung gefällt, zum Theil aus dem Monohydrat erhalten.

Ber. Ag 62.9. Gef. Ag 62.8, 63.0, 63.1, 63.1, 62.9.

Das Monohydrat fiel auch bei Anwesenheit von Alkohol (1) oder von überschüssigem Silbernitrat (2) nieder.

(1) Gef. Ag 59.9. (2) Gef. Ag 59.9.

In sehr stark verdünnten Cyanuratlösungen entsteht durch Silbernitrat zunächst kein sichtbarer Niederschlag, sondern nur allmählich eine höchst feine opalisirende Trübung, die aber selbst nach längerem Stehen keinen Niederschlag absetzt. Jedenfalls ist das Salz in colloidalen Pseudolösungen vorhanden; denn durch Einkochen, sowie durch Zusatz von Alkohol wird nach einiger Zeit ein filtrirbarer Niederschlag von Disilbercyanurat ausgeschieden.

c) Tertiäre Cyanurate

entstehen also nur in siedenden, wässrigen Lösungen.

Natriumsalz, $(CN)_3(O Na)_3 + H_2O$, aus kalt bereiteten Lösungen der Säure in überschüssiger, etwa 20-procentiger Natronlauge beim Kochen ausfallend, bildet feine Nadelchen, die wegen ihrer Zersetzlichkeit durch Kohlensäure und totaler Hydrolyse nicht umkrystallisirt, sondern nur abgepresst werden konnten. Es kann aber auch aus einer siedenden Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyanursäure in 3 Mol.-Gew. Natron durch Alkohol gefällt werden. Das Salz wird bei 120° wasserfrei.

Ber. H₂O 8.5. Gef. H₂O 8.7, 8.5.

Das gut krystallisirende Trinatriumsalz liefert, wie schon Ponomarew fand, beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter Luftabschluss ein sehr langsam erstarrendes, inhomogenes Gemisch von Dinatriumsalz und Natron. Mit Phenolphthalein lässt es durch Säure 2 Mol.-Gew. Natron titrimetrisch bestimmen. Das wasserfreie Salz ergab hierbei:

Ber. 2 At. Na 20.1. Gef. Na 19.9, 20.0.

Die weitgehende Hydrolyse in Mono- bzw. Di-Natriumsalz und freies Natron spricht sich auch in der enormen Leitfähigkeit aus, wobei die Lösungen von $C_3N_3O_3Na_3$ und $(C_3N_3O_3H_3 + 3 NaOH)$ identische Werthe ergeben, falls man den hier besonders stark störenden «Kohlensäurefehler» durch peinlichsten Luftabschluss möglichst beseitigt.

	Leitfähigkeit bei 25°.				
v	32	64	128	256	512
u	396	420	462	477	485.

Diese Werthe übertreffen sogar die des tertiären Natriumphosphates bei weitem, entsprechend dem Umstande, dass letzteres Salz ja im wesentlichen nur in Dinatriumphosphat und 1 Mol. Natron hydrolytisch gespalten ist, während das aus Trinatriumcyanurat gebildete Dinatriumcyanurat auch noch erheblich hydrolysiert wird. Die Identität der Lösungen von Trinatriumsalz und von 1 Mol.-Gew. Cyanursäure in 3 Mol.-Gew. Natron liess sich auch dadurch nachweisen, dass durch Calcium- und Baryum-Salze aus beiden Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur die bereits oben beschriebenen secundären Salze mit 1 Mol. Wasser und bei 100° dieselben unten zu beschreibenden tertiären Salze gefällt wurden. Letztere sind wasserfrei, mikrokrystallinisch und auch in siedendem Wasser kaum löslich. Bei diesen Versuchen ist jedoch peinlichst mit reinem Natron zu arbeiten und die Anziehung von Kohlensäure zu vermeiden, da man sonst leicht durch Calcium- bzw. Baryum-Carbonat verunreinigte Fällungen erhält.

Baryumsalz, $C_3N_3O_3Ba_3$, gefällt bei 100°.

- a) aus $C_3N_3O_3Na_3$. Ber. Ba 62.0. Gef. Ba 62.2.
Ber. N 12.7. Gef. N 12.6.
- b) aus $C_3N_3O_3H_3 + 3 NaOH$. Gef. Ba 62.1.

Calciumsalz, $C_3N_3O_3Ca_3$, gefällt bei 100°.

- a) aus $C_3N_3O_3Na_3$. Ber. Ca 32.2. Gef. Ca 32.1.
- b) » Säure + 3 NaOH. » » » » » 32.2.

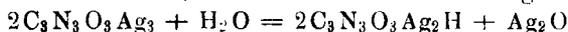
Silbersalz, $C_3N_3O_3Ag_3$, ist ebenfalls nur aus kochender Lösung fällbar und stets wasserfrei gemäss den Angaben aller früheren Autoren.

- 1. Aus sehr verdünnter Lösung gefällt. Ber. Ag 72.0. Gef. Ag 71.8.
- 2. » concentrirter » » » » » 72.0.

Das amorph ausgefallene Salz löst sich in Wasser nicht, leicht aber in Ammoniak und auch in warmem Eisessig, aus dem es durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum in Form kleiner Nadeln, aber im übrigen unverändert erhalten werden kann. Die Analyse eines so umkrystallisirten Salzes ergab:

$C_3N_3O_3Ag_3$. Ber. Ag 71.96. Gef. Ag 72.00.

Von dem secundären Silbercyanurat, dem es im übrigen sehr ähnlich ist, unterscheidet sich das tertiäre Salz durch eine auffallende Eigenschaft, die damit zusammenhängt, dass die Cyanursäure nur bei höherer Temperatur dreibasisch, bei gewöhnlicher Temperatur aber zweibasisch ist. Das weisse Trisilbercyanurat ist nämlich zwar gegen Wasser unter allen Bedingungen beständig, wird jedoch durch Uebergiessen mit Natron braun, indem es nach der Gleichung



in Disilbercyanurat und Silberoxyd zersetzt wird. Da das durch anhaltendes Erhitzen mit Natronlauge bei etwa 100° entstandene Gemisch der beiden festen Stoffe nicht unverändert getrennt werden konnte, musste die Richtigkeit der obigen Gleichung aus der directen Analyse hergeleitet werden. Gegenüber dem tertiären Salz mit 71.96 pCt. Silber berechnet sich für das Gemisch, weil es ja durch Aufnahme eines Moleküls Wasser durch zwei Moleküle tertiären Salzes entstanden ist, weniger und zwar nur 70.55 pCt. Silber. In Uebereinstimmung hiermit ergab die Analyse 70.52 pCt., womit zugleich erwiesen war, dass das tertiäre Salz fast total in secundäres Silbersalz und Silberoxyd gespalten worden war. Kocht man dieses braune Gemisch nach Abfiltriren des Natrons wieder unter Wasser, so wird es unter Rückbildung des Trisilbersalzes auch wieder rein weiss. Eine Lösung des Trinatriumcyanurates bei gewöhnlicher Temperatur giebt aber, da $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}_3$ alsdann nur als $\text{C}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}_2\text{H} + \text{NaOH}$ vorhanden ist, natürlich nicht das Trisilbersalz, sondern das braune Gemisch von Disilbersalz und Silberoxyd, das erst beim Kochen wieder zu weissem Trisilbersalz wird.

Gerade diese Verhältnisse illustriren besonders schlagend, dass die Cyanursäure im Gegensatz zur Phosphorsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur zweibasisch ist und erst durch intramolekulare Umlagerung bei höherer Temperatur dreibasisch wird.

Gegenüber der Unmöglichkeit, tertiäre Cyanurate der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und des Silbers bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten, scheint es auffallend zu sein, dass sich tertiäres Mercuricyanurat, $(\text{CN})_3(\text{O}^{\text{Hg}})_3$, selbst bei 0° bildet. Doch hängt dies zweifellos damit zusammen, dass Mercurisalze von schwachen Sauerstoffsäuren nach den Untersuchungen von H. Ley sehr wenig dissociirt sind und in Folge dessen auch nur wenig hydrolysirt werden. So kann sich das Trimercurisalz, $(\text{CN})_3(\text{O}^{\text{Hg}})_3$, im Gegensatz zum Baryum-, Calcium- und Silber-Salz bei gewöhnlicher Temperatur bilden, weil es eben durch Wasser nicht in das Disalz zerlegt wird.

Uebrigens seien bei diesem Anlass noch einige untergeordnete Angaben von H. Bauer¹⁾ berichtigt. Das Mercuri-Sauerstoffsalz wird

¹⁾ Diese Berichte 35, 2721 [1902].

natürlich aus der Lösung von 1 Mol.-Gew. Cyanursäure und 3 Mol.-Gew. Natron bei 0° zwar durch Mercuriacetat frei von Stickstoffsalz gefällt, nicht aber durch Mercurichlorid; denn Letzteres liefert selbst bei -5° bereits Gemische von Sauerstoffsalz und Stickstoffsalz, und bei 25° sogar fast ausschliesslich das Letztere. Endlich bildet sich auch aus freier Cyanursäure und Sublimat beim Eindampfen nicht das Stickstoffsalz, sondern die bisher noch unbekannte Doppelverbindung $2C_3N_3O_3H_3, HgCl_2 + 4H_2O$ in schönen Blättchen, die gleich der freien Cyanursäure schon an der Luft verwittert.

Ber. Hg 37.5, H₂O 13.3.

Gef. » 37.7, » 13.7.

Von dem sonst unlöslichen Stickstoffsalz unterscheidet sich diese Doppelverbindung schon durch ihre Leichtlöslichkeit in kaltem Wasser.

Die vorstehend mitgetheilten Versuche über Cyanurate sind zum Theil von Hrn. W. Caldwell ausgeführt worden; der wesentlichste Theil der Arbeit, so namentlich der stricte Nachweis von der wechselnden Basicität der Cyanursäure, ist Hrn. Dr. St. Pilat zu verdanken, der auch verschiedene irrthümliche Angaben früherer Autoren richtiggestellt hat.

26. A. Hantzsch:

Zur Natur der Oxazin- und Thiazin-Farbstoffe.

(Eingegangen am 27. December 1905.)

Gegenüber der älteren, von mir neuerdings gestützten Auffassung derjenigen Farbstoffe, die zugleich Ammoniakreste und einen Sauerstoff- oder Schwefel-haltigen Ring besitzen, als echte, chinoide Ammoniumsalze¹⁾, glaubt Hr. Kehrmann auf der von ihm vertretenen Ansicht beharren zu sollen, dass dieselben vielmehr Oxonium- oder Thionium-Salze seien, und behauptet mit grosser Bestimmtheit²⁾: »Die Auffassung von Hantzsch ist irrthümlich, durch die Thatsachen nicht begründet und wohl durch eine nicht genügende Bekanntschaft mit den in Betracht kommenden Substanzen zu erklären (!).« Die später folgende Begründung³⁾ dieser Behauptung steht freilich, wie gezeigt werden wird, zu der Bestimmtheit dieses Ausdrucks so wenig im Verhältniss, dass der oben citirte Satz mutatis mutandis mit mehr Recht für Hrn. Kehrmann's Auffassung gelten könnte. Dieser Nachweis

¹⁾ Diese Berichte 38, 2146 [1905].

²⁾ Diese Berichte 38, 2577 [1905]

³⁾ Diese Berichte 38, 2959 [1905].