Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band. IV. Jahrgang 1874.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1874.

In Commission bei G. Franz.

LIBRARY
OF CALIFORNIA

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften.

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 3. Januar 1874.

Herr J. Volhard spricht:

„Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs".

1. Senfölessig-Säure.

Vor einigen Monaten beschrieb ich in einer kurzen Notiz [1]) eine Verbindung, welche durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff entsteht, den Glycolylsulfoharnstoff oder das Sulfhydantoin. Ich hatte die Versuche, welche zur Darstellung dieses Körpers führten unternommen, indem ich nach den Untersuchungen A. W. Hofmanns über das Verhalten der Sulfoharnstoffe gegen Metalloxyde erwartete, dass ein in das Radical der Essigsäure eingeführter Sulfoharnstoffrest durch Entschweflung in einen Cyanamidrest oder bei Gegenwart von Ammoniak in einen Guanidinrest übergehen würde. Ich hoffte so synthetisch die schon so vielfach erörterte Frage nach der Constitution des Glycocyamins und Kreatins, sowie einiger Harnsäurederivate zur Entscheidung zu bringen.

Die Untersuchung der Entschweflungsproducte des Glycolylsulfoharnstoffs bot jedoch unerwartete Schwierigkeiten

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 166, 383.

83436

die zu überwinden mir noch nicht gelungen ist. Wohl wird beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Quecksilberoxyd oder -cyanid, mit Silberoxyd, mit Kupferoxyd und Ammoniak Schwefelmetall gebildet, die völlige Entschwefelung vollzieht sich aber nur schwierig und ist von Oxydationswirkungen begleitet, da neben Schwefelmetall auch Metall oder Oxydul ausgeschieden wird. Die Producte der Entschwefelung sind schmierige Massen deren Zusammensetzung ich noch nicht zu entwirren vermochte.

Um gleichzeitige Oxydationswirkung auszuschliessen wendete ich zur Entschweflung schweflige Säure an. Ich erhitzte Glycolylsulfoharnstoff mit einer gesättigten wässrigen Lösung von schwefliger Säure in zugeschmolzenen Röhren auf 130—150°. Dabei wird allerdings Schwefel ausgeschieden; die Menge desselben erreichte jedoch nie die der Rechnung nach bei völliger Entschweflung zu erwartende, auch bildete sich viel Schwefelsäure und die Lösung enthielt reichlich Ammoniaksalz.

War mit schwefliger Säure nur kurze Zeit erhitzt worden, so trat beim Erkalten, auch wenn eine Ausscheidung von Schwefel noch nicht stattgefunden hatte, eine so reichliche Krystallabscheidung ein, dass die Flüssigkeit nahezu erstarrte. Die von den Krystallen abgesaugte Flüssigkeit enthielt reichlich Ammoniaksalz, während die Krystalle sich als schwefelhaltig erwiesen.

Der nämliche Körper, ausgezeichnet durch grosse Kristallisationsfähigkeit, wird nicht allein durch schweflige Säure sondern durch Einwirkung aller Säuren aus Glycolylsulfoharnstoff erzeugt; er bildet sich aus letzterem ausserordentlich leicht. Es genügt die wässerige Lösung des salzsauren Glycolylsulfoharnstoffs während einiger Zeit im Sieden zu erhalten um allen Glycolylsulfoharnstoff in diesen neuen Körper überzuführen. Die Zersetzung, welche der Glycolylsulfoharnstoff unter diesen Umständen erfährt ist die nämliche,

welche die Amide unter der Einwirkung von Alkalien oder Säuren zu erleiden pflegen, nämlich Ausscheidung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser oder Austausch von Amid gegen Hydroxyl.

$$\left.\begin{matrix} CH_2 . NH \\ CO \ . NH \end{matrix}\right\} CS + HCl + H_2O = H_4NCl + \begin{matrix} CH_2 . NCS \\ CO \ . OH. \end{matrix}$$

Der neue Körper ist mithin eine Essigsäure, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das dem Sulfocyan isomere Radical der Senföle ersetzt ist und wird daher zweckmässig als Senfölessigsäure bezeichnet.

Bei der Analyse der Senfölessigsäure wurden folgende Zahlen erhalten:

0,3395 grm. mit Kupferoxyd und Chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3880 Kohlensäure und 0,0948 Wasser.

0,5766 grm. mit Natronkalk verbrannt gaben eine Ammoniakmenge, welche 4,8^{cc} Normaloxalsäurelösung sättigte, entsprechend 0,0672 Stickstoff.

0,1237 grm. mit Salpeter und Kalihydrat verbrannt gaben 0,2514 schwefelsauren Baryt entsprechend 0,0346 Schwefel.

In 100 Theilen

	berechnet		gefunden
C_3	36	30.76	30.92
H_3	3	2.56	3.10
N	14	11.96	11.65
S	32	27.35	27.97
O_2	32	27.35	—
		100	

Die Senfölessigsäure ist in heissem Wasser äusserst leicht löslich, schwer in kaltem. Sie krystallisirt in grossen, weissen, an den Rändern farblosen und durchsichtigen Blättern von rhombischer Gestalt. Sie schmilzt und beginnt zu sublimiren

schon unterhalb der Temperatur des siedenden Wassers. Sie zeigt saure Reaction.

Die Senfölessigsäure bildet sich auch direct bei der Einwirkung von Monochloressigsäure auf Sulfoharnstoff in beträchtlicher Menge, wenn man der Mischung etwas Wasser zusetzt. Ihre Darstellung ist daher sehr einfach.

Eine Mischung von 104 grm. Monochloressigsäure, 78 grm. Sulfoharnstoff und 100 cc. Wasser wird in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad unter Umrühren gelinde erwärmt. Sobald sich alles gelöst hat beginnt die Flüssigkeit stark zu rauchen. Man nimmt jetzt die Schale vom Wasserbad weg und lässt sie ruhig stehen. Die Flüssigkeit geräth nach einigen Augenblicken in lebhaftes Sieden, dies hält kurze Zeit an bis die Reaction vorüber ist. Beim Erkalten krystallisiren salzsaurer Glycolylharnstoff und sein erwähntes Zersetzungsproduct gemeinschaftlich aus. Man lässt nicht völlig erkalten, sondern giesst die noch heisse Masse sobald sie zu krystallisiren anfängt in soviel kochendes Wasser, dass sie vollkommen gelöst wird. Die Lösung erhält man nun während einiger Stunden unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Kochen. Wenn eine etwas verdünnte Probe bei der Neutralisation mit Ammoniak keinen Niederschlag von Glycolylsulfoharnstoff mehr gibt, lässt man erkalten, wodurch eine reichliche Krystallisation von Senfölessigsäure erhalten wird. Die Mutterlauge enthält wenn man nicht zuviel Wasser anwendete nicht mehr viel davon. Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren unter Zusatz von Thierkohle wird die Verbindung sehr leicht vollkommen rein erhalten.

Mit der Untersuchung der Senfölessigsäure bin ich noch beschäftigt; ich hoffe in Kürze weitere Mittheilungen über diesen Körper machen zu können. Es verdient bemerkt zu werden, dass derselbe in seiner Zusammensetzung sich von einem noch sehr wenig untersuchten schwefelhaltigen

Bestandtheil seltener Blasenconcretionen, dem Cystin, nur durch den Mindergehalt von vier Atomen Wasserstoff unterscheidet. Mit dem Cystin hat die Senfölessigsäure die Eigenschaft gemein beim Erhitzen der kalischen Lösung Schwefelkalium zu bilden. Auch zu dem Sarkosin, dem Zersetzungsproduct des Kreatins, steht die Senfölessigsäure in einer gewissen Beziehung; es wäre nicht undenkbar, dass sie durch die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand unter Abspaltung von Schwefel vier Atome Wasserstoff aufnähme, um in Sarkosin überzugehen.

2. *Sulfoharnstoff.*

Für die Fortsetzung dieser Untersuchung musste ich mir eine grössere Menge von Sulfoharnstoff darstellen. Bei dieser Arbeit machte ich einige Beobachtungen deren Verfolgung mich zwar einerseits von dem eigentlichen Ziel der Arbeit etwas ablenkte, dafür aber andererseits reichlichen Ersatz gewährte durch Ergebnisse, welche an sich von hohem Interesse und mannigfacher Anwendung fähig, namentlich für die synthetische Untersuchung der Harnsäure und ihrer Derivate sowie der mit der Harnsäure in naher Beziehung stehenden thierischen Auswurfstoffe eine nicht unerhebliche Wichtigkeit erlangen dürften.

Man erhält den Sulfoharnstoff nach Reynolds [2]), wenn das ihm isomere Rhodanammonium während etwa zwei Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt wird. Die auf 100° erkaltete Schmelze wird mit dem gleichen Gewicht heissen Wassers behandelt und filtrirt. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer Masse feiner langer Nadeln von Sulfoharnstoff die man von der Mutterlauge trennt und durch Umkrystallisiren reinigt. Die Ausbeute ist nicht gross; ich habe sie nicht genau bestimmt, schätze sie aber auf kaum mehr als 15 Procent des Rhodanammoniums.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 150, 226.

Es fiel mir zunächst auf, dass die Ausbeute an Sulfoharnstoff durch längeres Erhitzen bei der gleichen Temperatur nicht vermehrt wird. Wenn die hohe Temperatur eine Umlagerung der elementaren Atome des Rhodanammoniums veranlasst, so sollte man denken, dass durch das Fortwirken der gleichen Ursache zuletzt die ganze Menge des Rhodansalzes in den isomeren Körper umgewandelt werden müsste. Dies ist aber wie gesagt nicht der Fall. Ob man zwei oder fünf oder sechs Stunden die angegebene Temperatur erhält, die Ausbeute bleibt sich ziemlich gleich.

Diese auffällige Erscheinung findet eine Erklärung in dem merkwürdigen Verhalten des Sulfoharnstoffs bei hoher Temperatur. Erhält man nämlich Sulfoharnstoff während einiger Stunden bei 160—170°, so wird er in Rhodanammonium zurückverwandelt. Eine durch mehrstündiges Erhitzen bei 150—170° bereitete Schmelze enthält daher immer die beiden Körper, Sulfoharnstoff und Rhodanammonium, gleichgültig welchen von beiden Körpern man anfänglich anwendete. In dem gleichen Paraffinbad, dessen Temperatur zwischen 160 und 170° gehalten wurde, erhitzte ich eine Anzahl von Reagirröhren, die mit je gleichen Mengen Rhodanammonium oder Sulfoharnstoff beschickt waren. Die Schmelzen wurden nach dem Erkalten in Wasser gelöst und die Lösungen auf bestimmtes Volum gebracht. Mittelst eines weiter unten zu beschreibenden Titrirverfahrens wurde sodann der Gehalt an Sulfoharnstoff in den verschiedenen Proben ermittelt. Die Schmelzen enthielten Sulfoharnstoff in Prozenten der angewendeten trockenen Substanz:

aus Rhodanammonium

nach	1	stündigem Erhitzen	17,2
„	2	„ „	17,7
„	3	„ „	17,7

aus Sulfoharnstoff

nach 3 stündigem Erhitzen 34.

Offenbar ist der wechselseitige Uebergang des einen Körpers in den andern ein den Dissociations-Erscheinungen ähnlicher Vorgang. Wie bei diesen tritt wohl auch hier nach einiger Zeit ein Zustand des Gleichgewichts ein, bei welchem in der Zeiteinheit ebensoviel Rhodanammonium in Sulfoharnstoff, als Sulfoharnstoff in Rhodanammonium übergeht.

Es kommt übrigens noch ein Umstand hinzu, welcher die Anhäufung des Sulfoharnstoffs in der Schmelze verhindert, dies ist seine leichte Zersetzbarkeit. Man kann Rhodanammonium nicht schmelzen, ohne dass durch Zersetzung ein Gewichtsverlust stattfindet und bei der Behandlung desselben in der angegebenen Weise beträgt der Gewichtsverlust, selbst wenn man die Temperatur nie über 160° steigen lässt, immer mindestens 3 Procent, bei 170° steigt er oft auf 5 und 6 Prozent. Dieser Gewichtsverlust rührt von einer Zersetzung des gebildeten Sulfoharnstoffs her. Er ist um so geringer, je niedriger die Temperatur gehalten wird. Die von Reynolds angegebene Temperatur ist unnöthig hoch. Es genügt zur Erzeugung des Sulfoharnstoffs das Rhodansalz eben im Schmelzen zu erhalten.

Das Maximum des aus der Schmelze gewinnbaren Sulfoharnstoffs erfährt man annähernd, wenn man eine abgewogene Probe der erhaltenen Schmelze zerreibt und mit soviel kaltem Wasser anrührt als zu ihrer völligen Lösung nöthig wäre, wenn sie nur aus Rhodanammonium bestünde, das ist etwa $^2/_3$ ihres Gewichtes. Der Sulfoharnstoff bleibt zum grössten Theil ungelöst. Nach dem Absaugen der Lösung lässt man ihn auf einer Gypsplatte ausgebreitet trocken werden. Diese Behandlung der Schmelze ist auch bei grösseren Mengen dem von Reynolds angegebenen Verfahren vorzuziehen.

54 grm. Rhodanammonium wurden in einem Kölbchen geschmolzen; dabei stieg die Temperatur während einiger Augenblicke bis 160°; die Schmelze wurde dann 3 Stunden

lang bei 135 bis 145° erhalten; beim Auflösen blieben 12 grm. oder 22 pC. Sulfoharnstoff.

23,3 grm. Rhodanammonium 2 Stunden bei 170° erhitzt, hinterliessen 4,5 grm. oder 19 pC. Sulfoharnstoff.

Wird die von dem auskrystallisirten Sulfoharnstoff abgesaugte Mutterlauge etwas eingedampft, so liefert sie beim Erkalten und längerem Stehen noch eine weitere Krystallisation von Sulfoharnstoff, die dem Aussehen nach sehr beträchtlich erscheint, da die langen Nadeln die Flüssigkeit so durchziehen, dass sie erstarrt. Wenn jedoch die Mutterlauge auf dem Trichter abgesaugt ist, so bleibt so wenig zurück, dass eine besondere Verarbeitung nicht lohnt. Man kann die Mutterlauge, da sie mindestens noch zwei Drittel des angewendeten Rhodanammoniums enthält, auch geradezu bei gelinder Wärme eintrocknen, entwässern und der ganzen Operation zur Gewinnung von Sulfoharnstoff von neuem unterziehen. Ich habe das mit einer grösseren Menge von Rhodanammonium wirklich ausgeführt und die Mutterlaugen immer wieder verschmolzen, bis aus der Schmelze kein Sulfoharnstoff mehr zu gewinnen war. Es ist dies jedoch eine äusserst schmierige und durch Gestank belästigende Arbeit; dabei nimmt die Ausbeute an Sulfoharnstoff bald ab, das Product fällt stärker gefärbt aus und ist schwieriger zu reinigen, so dass es nicht lohnt die Mutterlauge mehr als ein- oder höchstens zweimal auf Sulfoharnstoff zu verarbeiten, zumal sie eingetrocknet zur Darstellung vieler anderen werthvollen Präparate benutzt werden kann; sie lässt sich auf Guanidinsalze verarbeiten, auch ist der beim Calciniren bleibende Rückstand ein ausgezeichnetes und viel zu wenig geschätztes Material zur Bereitung von Cyansaurem Kali, von Cyanursäure und manchen anderen interessanten Körpern.

Bezüglich der Reinigung des rohen Sulfoharnstoffs durch Umkrystallisiren ist Folgendes zu beachten. Aus der heissen concentrirten Lösung schiesst der Sulfoharnstoff beim Erkalten,

auch wenn er fast ganz rein ist und mit Eisensalzen nur noch geringe Rhodanreaction, zeigt in Nadeln an, die zwar keine so voluminöse Masse bilden, wie die erste Krystallisation aus der Rhodanammoniumschmelze, auch nicht den schönen Seidenglanz zeigen, sondern aus aneinandergereihten deutlich unterscheidbaren Würfelchen bestehen. In ihrem netzartigen Gewebe halten sie sehr viel Mutterlauge fest; aus der verdünnten Lösung dagegen, wenn diese auch ziemlich viel Rhodanammonium enthält, krystallisirt der Sulfoharnstoff in derben Krystallen der bekannten Würfelähnlichen Form, die leicht von der Mutterlauge getrennt und ohne grossen Verlust mit kaltem Wasser gewaschen werden können. (1 Theil Sulfoharnstoff braucht etwa 11 Theile kalten Wassers zur Lösung.) Beim Umkrystallisiren ist es daher zweckmässiger etwas verdünntere Lösungen längere Zeit zur Krystallisation stehen zu lassen und wiederholt mässig abzudampfen, als die Hauptmasse aus der stark eingedampften Lösung auf einmal zur Abscheidung zu bringen. Dem aus mehrfach eingedampften und wiederholt verschmolzenen Mutterlaugen erhaltenen Sulfoharnstoff sind in der Regel und namentlich wenn die Temperatur bei der Schmelze zu hoch gestiegen war, Melaminverbindungen beigemengt, von denen er durch blosse Krystallisation nicht zu trennen ist. Man erkennt deren Gegenwart durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure zu der wässrigen Lösung des rohen Sulfoharnstoffs, welche eine krystallinische Ausscheidung von sehr schwer löslichem Schwefelsaurem Melamin hervorruft. Dieselben werden entfernt, indem man der Lösung des Sulfoharnstoffs nach dem Eindampfen Essigsäure zusetzt, wodurch das Melamin in Lösung gehalten wird, während der Sulfoharnstoff auskrystallisirt.

Sulfoharnstoff verbindet sich nach Art des gewöhnlichen Harnstoffs mit den Salzen schwerer Metalle zu meist krystallinischen, manchmal auch eigenthümlichen öligen Doppel-

salzen. Reynolds hat Doppelsalze mit Gold-, Platin-, Quecksilber- und Silbersalzen beschrieben. Aehnliche Verbindungen erhält man mit Kupfer-, Zink-, Thallium- und Cadmiumsalzen. Frisch gefälltes Chlorsilber löst sich in einer warmen Auflösung von Sulfoharnstoff, die mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert ist mit grosser Leichtigkeit auf. Beim Erkalten krystallisirt eine Verbindung von Sulfoharnstoff mit Chlorsilber in schönen, glänzenden, weissen Nadeln. Möglicherweise liesse sich diese Eigenschaft des Sulfoharnstoffs Chlorsilber aufzulösen in der Photographie verwerthen. Man schreibt allgemein das allmälige Verderben der nach dem gewöhnlichen Verfahren erzeugten Papiercopien einem durch Auswaschen nicht vollständig entfernten Rückhalt von unterschwefligsaurem Natron zu. Durch Anwendung des Rhodanammoniums, welches ebenfalls die Fähigkeit besitzt Chlorsilber zu lösen, glaubte man diesen Missstand beseitigt und völlige Haltbarkeit der Bilder erreicht zu haben. Doch stellten sich seiner Verwendung zum Fixiren andere technische Schwierigkeiten entgegen, so dass man davon wieder zurückgekommen ist. Es wäre wohl möglich, dass der Sulfoharnstoff, der sich vor dem Rhodanammonium durch Luftbeständigkeit und Unempfindlichkeit gegen verdünnte Säuren auszeichnet als Ersatz für das Natronhyposulphit sich geeignet erwiese, zumal seine Eigenschaft mit Goldchlorid, Platinchlorid und anderen schweren Metallsalzen lösliche Doppelsalze zu bilden, vielleicht gestatten würde das Fixiren und Tonen der Bilder in einer einzigen Operation zu vereinigen.

Das Schwefelcyanammonium war, so lange es in der Photographie ausgedehnte Anwendung fand, ausserordentlich billig; man bezahlte das Pfund des reinen Salzes mit 10 bis 12 Sgr.; jetzt wird es bei geringem Begehr wohl nicht mehr im Grossen fabricirt und ist daher beträchtlich theurer. Eine Verwendung in grösseren Mengen würde aber sicherlich den Preis wieder auf den früheren Stand zurückführen, so dass

in dieser Hinsicht der technischen Verwendung des Sulfoharnstoffs ein Hinderniss wohl nicht im Wege stünde.

3. *Guanidin.*

Bei der fortgesetzten Verarbeitung der Rhodanammoniummutterlaugen auf Sulfoharnstoff nahm die Ausbeute an Sulfoharnstoff rasch ab und schliesslich konnte aus der Schmelze Sulfoharnstoff gar nicht mehr erhalten werden, obwohl sich die Lösung ganz wie eine Rhodanammoniumlösung verhielt, mit Alkalien reichlich Ammoniak entwickelte und mit Eisensalzen höchst intensive Rhodanreaction gab. Um die Natur des rückständigen Salzgemisches zu erforschen wurde die Lösung etwas eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die anschiessenden Krystalle gaben sich schon durch ihr äusseres Ansehen als ganz verschieden von Sulfoharnstoff wie von Rhodanammonium zu erkennen. Breite sehr dünne, stark glänzende, biegsame Krystallblätter, die sich nach dem Trocknen fettig anfühlten, leichter schmelzbar als Sulfoharnstoff, in Wasser äusserst leicht löslich aber doch nicht zerfliesslich wie Rhodanammonium. Der neue Körper wurde als Rhodansalz einer sehr stickstoffreichen Basis erkannt. Um die Basis dieses Salzes abzuscheiden wurde die wässerige Lösung des Salzes mit Schwefelsaurem Silber zersetzt; das so erhaltene Schwefelsaure Salz durch Aetzbaryt von Schwefelsäure befreit, gab eine stark alkalische Lösung, die auch nach langem Kochen und Eindampfen ihre alkalische Reaction behielt, in concentrirtem Zustand ätzende Eigenschaften zeigte, Kohlensäure aus der Luft anzog und nach Einleiten von Kohlensäure oder Zusatz von kohlensaurem Ammoniak und hinlänglichem Eindampfen ein in schönen Quadratoctaedern anschiessendes kohlensaures Salz lieferte. Letzteres löste sich leicht in Wasser, nicht in Alkohol. Das salzsaure Salz, leicht löslich in Alkohol auch nach Zusatz von Aether gab mit Platin- und mit Goldchlorid schön krystalli-

sirende Doppelsalze. Nach diesen Eigenschaften und der Entstehungsweise des Körpers konnte die Basis dieses Salzes nichts anders sein als Guanidin. Dies wurde auch durch die Säurebestimmung im Rhodanat, die Bestimmung des Gold- und Platingehaltes der Doppelsalze, sowie durch Bestimmung des Stickstoffs im kohlensauren Salz bestätigt*).

I. Rhodanwasserstoffsaures Salz.

0,3376 grm. des mehrfach aus Weingeist umkrystallisirten und bei 124° geschmolzenen Salzes brauchten zur völligen Ausfällung des Rhodans als Rhodansilber 29cc 1/10 Silberlösung, woraus sich berechnet Rhodanwasserstoff 0,1711 entsprechend 50,5 pC. Das Rhodanwasserstoffsaure Guanidin besteht zur Hälfte seines Gewichtes aus Rhodanwasserstoff.

II. Platinsalz; zur Analyse wurden Proben von drei nacheinander aus der gleichen Lösung anschiessenden Krystallisationen 1, 2 u. 3 verwendet. Die Krystalle wurden an der Luft blind wie wenn sie verwitterten, erwiesen sich aber wasserfrei. Substanz bei 100° getrocknet.

1)	Substanz 0,4935;	Platin 0,1829;	in 100 Th.	37,06.
2)	„ 0,1686;	„ 0,062;	„ „ „	36,77.
3)	„ 0,229;	„ 0,0855;	„ „ „	37,33.
	Berechnet für CN_3H_5, HCc, pt Cc_2		„ „ „	37,3.

III. Goldsalz. Glänzende, gelbe, flache Nadeln, von zwei verschiedenen Darstellungen, bei 103° getrocknet.

Substanz 0,1932;	Gold 0,0983;	in 100 Th.	50,87.
„ 0,3607;	„ 0,1775;	„ „ „	49,21.
Berechnet für CN_3H_5, HCl, $AuCl_3$		„ „ „	49,4.

*) Herr Prof. Kolbe, dem ich am 21. December 1873 diese Beobachtung mittheilte, schreibt mir dass in seinem Laboratorium Herr Delitsch die Bildung von Rhodanguanidin aus Rhodanammonium gleichfalls beobachtet habe und in dem nächsten Hefte des Journals für practische Chemie eine vorläufige Notiz darüber erscheinen werde.

IV. Kohlensaures Salz, wasserfrei, bei 100° getrocknet.

0,2484 gaben 102^{cc} feuchtes Stickgas bei 10° und 720^{mm} Barometerstand gleich 0,12313 Stickstoff oder 46,65 pC.; berechnet 46,7 pC.

Nachdem die Natur des aus den Mutterlaugen des Sulfoharnstoffs erhaltenen Salzes erkannt war, musste sich sofort der Gedanke aufdrängen, die Zersetzung des Rhodanammoniums oder des Sulfoharnstoffs zur Darstellung des durch Zusammensetzung und Eigenschaften, sowie durch seine Beziehungen zu den stickstoffhaltigen Producten des thierischen Stoffwechsels so ausserordentlich interessanten Guanidins zu benutzen. Denn alle bis dahin bekannten Methoden der Darstellung dieses Körpers sind sowohl sehr kostspielig als schwierig in der Ausführung. Die Zersetzung des Guanins durch welche Strecker [3]) das Guanidin entdeckte, kann als Darstellungsmethode nicht in Betracht kommen, ebensowenig die schöne Synthese, die man Erlenmeyer[4]) verdankt. Zur Umwandlung des Chlorpikrins in Guanidin nach Hofmann[5]) sind Apparate erforderlich, die nicht Jedem zu Gebot stehen. Die Umsetzung des Jodcyans mit alkoholischem Ammoniak endlich, durch welche neuerdings Bannow[6]) Guanidin erhielt, leidet gleichfalls an dem Misstand, dass sie in hermetisch verschlossenen Gefässen vorgenommen werden muss, und hat noch den weiteren Nachtheil, dass nicht allein die Preise der Materialien, sondern auch deren Atomgewichte sehr hoch sind.

Meine Versuche zur Darstellung von Guanidin aus Rhodanammonium hatten ein so vollständig befriedigendes Ergebniss, dass man nunmehr diesen Körper mit geringer

---

3) Annalen der Chemie und Pharmacie 118, 159.
4) Ibid. 146, 253.
5) Berichte d. deutsch. ch. Ges. z. Berlin 1. 145.
6) Ibid. 4, 161.

Mühe und kaum nennenswerthen Kosten in jeder beliebigen Menge gewinnen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Rhodanammonium, wenn es einige Zeit im Schmelzen erhalten wird, immer einen Gewichtsverlust erleidet. Die Grösse dieses Verlustes ist bei gleichbleibender Temperatur abhängig von der Dauer des Erhitzens. Die Ursache desselben ist eben der Zersetzungsprocess, welchem das Rhodanguanidin seine Entstehung verdankt.

Bei fortgesetztem Erhitzen des Rhodanammoniums bei einer Temperatur, welche nicht höher ist, als die zu seiner Umwandlung in Sulfoharnstoff nöthige Temperatur wird das Rhodansalz fast vollständig zersetzt, und der Menge nach das Hauptproduct dieser Zersetzung ist Rhodanwasserstoffsaures Guanidin.

Erhitzt man Rhodanammonium [7]) in einer mit Vorlage verbundenen Retorte, so sieht man, dass die Zersetzung schon beginnt, bevor noch der Schmelzpunkt desselben erreicht ist. Der obere Theil der Retorte erfüllt sich mit dicken, weissen Dämpfen, die sich als fast farbloses oder

---

7) Zur Darstellung sowohl des Sulfoharnstoffs als des Rhodanguanidins habe ich Kolben und Retorten, in welchen das Rhodanammonium geschmolzen wurde, immer ohne Bad oder Drahtnetz über freiem Feuer erhitzt. Die primitivsten Gaskochapparate, die man kennt, sogenannte Ringbrenner leisten hiezu vortreffliche Dienste. Dieselben sind von äusserst einfacher Construction; sie bestehen aus einem $^3/_8$ zölligen schmiedeeisernen Gasleitungsrohr, das einerseits zu einem mit einer Anzahl feiner Löcher versehenen Ring von etwa 4 CM. lichtem Durchmesser gebogen ist, andererseits durch Schlauch mit dem Gashahn in Verbindung steht. Der Ring kann concentrisch in einem weiteren Cylinder von Eisenblech, der das Kochgefäss trägt in beliebiger Entfernung von dem Boden des letzteren durch eine an dem Rohr angebrachte Klemmschraube festgestellt werden. Diese vortrefflichen Apparate sind in den deutschen Laboratorien viel weniger bekannt als sie verdienen.

kaum gelblich gefärbtes kyrstallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von 160° nie überschritten wird, vermehrt sich allmälig die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch entschiedenes Gelb nach und nach in feuriges Orange über und schliesslich findet man den ganzen Hals der Retorte, sowie die untere Hälfte der Vorlage mit einer dicken orangerothen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei 170° erhält oder sie auf 180° steigert; bei 185—190° etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niederer Temperatur nicht wahrzunehmen ist.

Es ist wie gesagt, um das Rhodanammonium vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über 170° zu steigern und ich habe Grund zu glauben, dass bei dieser niederen Temperatur die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muss dann das Erhitzen etwa 100 bis 120° Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa 180—185°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden.

Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus Rhodanwasserstoffsaurem Guanidin.

Gasförmige Zersetzungsproducte treten, wenn die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten wird, bei dieser Zersetzung des Rhodanammoniums nicht auf.

Das krystallinische Sublimat raucht, wenn man es an die Luft bringt und verbreitet einen starken Schwefelammoniumgeruch. Trocken in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt sublimirt es nach Art des Camphers schon bei gewöhnlicher Temperatur und setzt sich in glänzenden, hellgelben, wohlausgebildeten, durchsichtigen Krystallen an die Glaswand an. Es löst sich leicht in kaltem Wasser mit rothgelber, bei starker Verdünnung etwas bräunlicher Farbe.

Mühe und kaum nennenswerthen Kosten in jeder beliebigen Menge gewinnen kann.

Ich habe bereits erwähnt, dass das Rhodanammonium, wenn es einige Zeit im Schmelzen erhalten wird, immer einen Gewichtsverlust erleidet. Die Grösse dieses Verlustes ist bei gleichbleibender Temperatur abhängig von der Dauer des Erhitzens. Die Ursache desselben ist eben der Zersetzungsprocess, welchem das Rhodanguanidin seine Entstehung verdankt.

Bei fortgesetztem Erhitzen des Rhodanammoniums bei einer Temperatur, welche nicht höher ist, als die zu seiner Umwandlung in Sulfoharnstoff nöthige Temperatur wird das Rhodansalz fast vollständig zersetzt, und der Menge nach das Hauptproduct dieser Zersetzung ist Rhodanwasserstoffsaures Guanidin.

Erhitzt man Rhodanammonium [7]) in einer mit Vorlage verbundenen Retorte, so sieht man, dass die Zersetzung schon beginnt, bevor noch der Schmelzpunkt desselben erreicht ist. Der obere Theil der Retorte erfüllt sich mit dicken, weissen Dämpfen, die sich als fast farbloses oder

---

7) Zur Darstellung sowohl des Sulfoharnstoffs als des Rhodanguanidins habe ich Kolben und Retorten, in welchen das Rhodanammonium geschmolzen wurde, immer ohne Bad oder Drahtnetz über freiem Feuer erhitzt. Die primitivsten Gaskochapparate, die man kennt, sogenannte Ringbrenner leisten hiezu vortreffliche Dienste. Dieselben sind von äusserst einfacher Construction; sie bestehen aus einem $^3/_8$ zölligen schmiedeeisernen Gasleitungsrohr, das einerseits zu einem mit einer Anzahl feiner Löcher versehenen Ring von etwa 4 CM. lichtem Durchmesser gebogen ist, andererseits durch Schlauch mit dem Gashahn in Verbindung steht. Der Ring kann concentrisch in einem weiteren Cylinder von Eisenblech, der das Kochgefäss trägt in beliebiger Entfernung von dem Boden des letzteren durch eine an dem Rohr angebrachte Klemmschraube festgestellt werden. Diese vortrefflichen Apparate sind in den deutschen Laboratorien viel weniger bekannt als sie verdienen.

kaum gelblich gefärbtes kyrstallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von 160° nie überschritten wird, vermehrt sich allmälig die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch entschiedenes Gelb nach und nach in feuriges Orange über und schliesslich findet man den ganzen Hals der Retorte, sowie die untere Hälfte der Vorlage mit einer dicken orangerothen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei 170° erhält oder sie auf 180° steigert; bei 185—190° etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niederer Temperatur nicht wahrzunehmen ist.

Es ist wie gesagt, um das Rhodanammonium vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über 170° zu steigern und ich habe Grund zu glauben, dass bei dieser niederen Temperatur die geringste Menge von Nebenproducten gebildet wird, doch muss dann das Erhitzen etwa 100 bis 120° Stunden fortgesetzt werden. Steigert man die Temperatur auf etwa 180—185°, so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden.

Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus Rhodanwasserstoffsaurem Guanidin.

Gasförmige Zersetzungsproducte treten, wenn die Temperatur innerhalb der angegebenen Grenzen gehalten wird, bei dieser Zersetzung des Rhodanammoniums nicht auf.

Das krystallinische Sublimat raucht, wenn man es an die Luft bringt und verbreitet einen starken Schwefelammoniumgeruch. Trocken in gut schliessenden Gläsern aufbewahrt sublimirt es nach Art des Camphers schon bei gewöhnlicher Temperatur und setzt sich in glänzenden, hellgelben, wohlausgebildeten, durchsichtigen Krystallen an die Glaswand an. Es löst sich leicht in kaltem Wasser mit rothgelber, bei starker Verdünnung etwas bräunlicher Farbe.

Beim Kochen wird diese Lösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff fast farblos und gibt dann mit Eisenchlorid intensive Rhodanreaction. Mit Salzsäure versetzt, wird sie milchig, wie wenn sich Schwefel ausgeschieden hätte, nach einiger Zeit sammeln sich am Boden rothbraune Oeltropfen an. Mit Zinkvitriol gibt die wässrige Lösung des rothen Sublimates einen hellgelben, mit Bleisalzen einen rothen, mit Quecksilberchlorid bei starker Verdünnung einen bräunlich gelben, mit Silberlösung einen braunschwarzen Niederschlag. Alle diese Niederschläge verwandeln sich, wenn sie mit der Flüssigkeit aus der sie entstanden erwärmt werden, in die entsprechenden Schwefelmetalle unter Entwicklung von Schwefelkohlenstoff. Durch diese Reactionen wird das orangefarbige Sublimat als Schwefelkohlenstoffschwefelammonium, sulfokohlensaures oder trisulfocarbonsaures Ammoniak, als das Rothwerdende Salz Zeise's gekennzeichnet.

Der Verlauf der Zersetzung des Rhodanammoniums wird durch die Natur der beiden, dabei fast ausschliesslich entstehenden Zersetzungsproducte, nämlich des Guanidinsalzes und des Ammoniumsulfocarbonates, vollständig erklärt. Sie verläuft im Sinn der folgenden Gleichung

$$5CNSNH_4 = 2CNSCN_3H_6 + CS_3N_2H_8.$$

Dieser Gleichung entspricht ein Gewichtsverlust des Rhodanammoniums von 37, 9 pC. Bei den besseren Schmelzen, die durch 15 — 20 stündiges Erhitzen auf etwa 185° erhalten waren, wurde ein Gewichtsverlust von 34 bis 38 pC. gefunden.

Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungsvorgangs anlangt, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, um nicht zu sagen gewiss, dass das Rhodanammonium vor seiner Zersetzung in Sulfoharnstoff übergeht. Letzterer verhält sich offenbar beim Erhitzen so, wie er sich auch gegen Entschweflungsmittel verhält, er verliert die Elemente

des Schwefelwasserstoffs, um in Cyanamid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Rhodanammonium zu Rhodanguanidin vereinigt. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Cyanamid und Rhodanammonium sich wirklich, wie nach Erlenmeyers Synthese des Guanidins zu erwarten war, mit einander zu Rhodanguanidin verbinden. Die beiden Körper wurden in trocknem Zustand zusammengebracht, und bei 100° erhitzt. Das Rhodanammonium löste sich rasch in dem geschmolzenen Cyanamid zu einer klaren Flüssigkeit auf. Nachdem die Masse während 10 Stunden im Wasserbad verblieben war, konnte nach dem später anzugebenden Verfahren leicht das durch seine alkalische Reaction, durch Krystallform, Verhalten beim Erhitzen und gegen Lösungsmittel so charakteristische kohlensaure Guanidin daraus abgeschieden werden.

Auch die Bildung des rothen Zeise'schen Salzes ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass dieses Salz eigentlich aus Schwefelwasserstoff und Rhodanammonium besteht; die Lösung des sulfokohlensauren Ammoniaks zerfällt ja beim gelinden Erwärmen geradeauf in diese beiden Bestandtheile. Man muss daher annehmen, dass der aus dem Sulfoharnstoff sich abspaltende Schwefelwasserstoff sofort mit einem andern Theil des Rhodanammoniums unter Erzeugung von sulfokohlensaurem Ammoniak in Verbindung tritt. Diese Umsetzungen finden in folgenden Gleichungen Ausdruck:

$$\underset{\text{Sulfoharnstoff}}{CSN_2H_4} = H_2S + \underset{\text{Cyanamid}}{CN_2H_2}$$

$$\underset{\text{Cyanamid}}{CN_2H_2} + \underset{\text{Rhodanammonium}}{CN.S.NH_4} = \underset{\text{Rhodanwasserstoff-Guanidin}}{CNS.CN_3H_6}$$

$$\underset{\text{Rhodanammonium}}{CSN_2H_4} + \begin{matrix} H_2S \\ H_2S \end{matrix} = CS\left\{\begin{matrix} SNH_4 \\ SNH_4 \end{matrix}\right.$$

Sulfokohlens. Ammoniak.

Zur Darstellung von rhodanwasserstoffsaurem Guanidin erhält man also wohlgetrocknetes Schwefelcyanammonium in einem Kolben oder in einer Retorte mit Vorlage und eingesenktem Thermometer während etwa 20 Stunden bei einer Temperatur von 180 bis 190°. Dass die Operation gut gelungen, erkennt man sofort an dem Aussehen der erkalteten Schmelze. Diese ist durch und durch von grossen fast farblosen Krystallblättern durchzogen, die, wie es scheint, die gleiche Krystallform haben, wie das aus wässriger Lösung krystallisirte Salz, die ganze Masse ist von grünlicher Farbe und zeigt beim Zerschlagen Höhlungen, die mit farblosen, stark glänzenden, prismatischen und blättrigen Kristallen erfüllt sind. Sie löst sich äusserst leicht in wenig mehr als ihrem gleichen Gewicht kalten Wassers, unter Hinterlassung eines der Menge nach sehr geringen grauen flockigen Schlammes [8]).

Die wässerige Lösung etwas abgedampft, gesteht beim Erkalten zu einer Masse dünner Krystallblätter von den schon erwähnten Eigenschaften. In der Flüssigkeit erscheinen die Krystalle farblos; nach dem Abfiltriren und Trocknen zeigen sie jedoch einen Stich ins Gelbliche. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen weitere Krystallisationen der gleichen Substanz, nur mehr gelb bis braun gefärbt. Wenn man lange genug erhitzt hatte, krystallisirt die Mutterlauge fast bis auf den letzten Tropfen in der gleichen Weise. Wurde das Erhitzen zu früh unterbrochen, so bedecken sich die aus der Mutterlauge anschiessenden Krystalle, wenn sie an der Luft liegen

---

8) Dieser Schlamm wurde hauptsächlich dann beobachtet, wenn schon mehrfach auf Sulfoharnstoff verschmolzene Massen zur Bereitung von Rhodanguanidin verwendet wurden. Einen in heissem Wasser löslichen und beim Erkalten in feinen, weissen, wolligen Nadeln krystallisirenden Bestandtheil dieses Schlammes habe ich zwar in kleiner Menge isolirt, aber noch nicht näher untersucht.

mit einer schimmelartigen Efflorescenz, die aus kleinen Nadeln von Rhodanammonium besteht.

Das auskrystallisirte Rhodanwasserstoffsaure Guanidin wird durch längere Digestion seiner wässrigen Lösung mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser oder Weingeist in vollkommen farblosen, durchsichtigen Krystallblättern erhalten.

Um aus dem Rhodansalz andere Guanidinsalze zu bereiten, kann man die Rhodanwasserstoffsäure nicht wohl durch stärkere Säuren ausscheiden und durch Abdampfen entfernen, da sie aus verdünnten Lösungen nur zum kleineren Theil abdunstet, in concentrirten Lösungen aber zur Bildung nicht unlöslicher Zersetzungsproducte Veranlassung gibt. Ich schied dieselbe daher anfänglich als Kupferrhodanür ab, durch Ausfällung mit einer Mischung von Kupfervitriol und schwefliger Säure oder mit einer Mischung von Kupfer- und Eisenvitriol. Dies Verfahren hat den Misstand, dass man für jedes Aequivalent Rhodan drei, resp. vier Aequivalent Schwefelsäure wieder entfernen muss, was enorme Mengen von Baryt, oder wenn man die Schwefelsäure als Gyps abscheidet eine weitere Behandlung zur Entfernung des in Lösung bleibenden Gypses erfordert; in beiden Fällen aber ist man durch grosse Mengen von Waschwasser belästigt.

Dampft man eine Lösung des Rhodansalzes mit salpetersaurem Ammoniak ein, so setzen sich die beiden Salze gegenseitig um und das gebildete salpetersaure Guanidin, welches in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, lässt sich leicht vom Rhodanammonium scheiden. Zur Darstellung des salpetersauren Salzes ist dies der einfachste Weg.

Diese Beobachtung veranlasste mich auch die Wechselzersetzung mit anderen Alkalisalzen zu versuchen, und so stellte sich ein Verfahren zur Verarbeitung des Rhodanguanidins heraus, welches an Einfachheit, Raschheit und Sauberkeit nicht viel zu wünschen übrig lässt, zumal es die

für die Darstellung aller übrigen Salze geeignetste Verbindung das kohlensaure Salz liefert.

100 Theile mehrmals umkrystallisirtes und farbloses Rhodanguanidin in möglichst wenig heissem Wasser gelöst versetzt man mit der gleichfalls concentrirten Lösung von 58 Theilen möglichst reinen kohlensauren Kalis. Die gemischte Lösung wird zuerst über freiem Feuer eingekocht, dann im Wasserbad stark eingeengt; der Rückstand wird mit 200 Theilen Weingeist einige Zeit im Sieden erhalten. (Rhodankalium braucht etwa 2 ½ Theile kochenden Weingeist von 92 pC. zur Lösung). Die Stärke des Weingeistes richtet man nach dem Grad des Eindampfens, man nimmt ihn um so weniger stark, je mehr sich das Eindunsten dem völligen Trocknen genähert hatte. Rhodankalium löst sich auf und kohlensaures Guanidin bleibt zurück; es wird heiss abfiltrirt und mit Weingeist sorgfältig gewaschen. Nach dem Trocknen bleibt ein weisser, pulveriger Rückstand, der bis auf eine minimale Spur von kohlensaurem Kali aus reinem kohlensauren Guanidin besteht; durch einmalige Krystallisation aus Wasser wird es in kleinen Krystallen der charakteristischen Form vollkommen rein erhalten. Wie viele andere Salze bildet auch das kohlensaure Guanidin grosse und wohlausgebildete Kristalle viel leichter aus unreinen als aus reinen Lösungen.

Man erhält so etwa 70 pC. des aus der angewendeten Menge Rhodanguanidins berechneten kohlensauren Salzes. Der Alkoholische Auszug scheidet bei längerem Stehen noch etwas kohlensaures Guanidin ab; dasselbe ist stark kalihaltig und wird zweckmässig bei einer folgenden Darstellung mitverarbeitet. Auch wird etwas Guanidin zersetzt. Beim Einkochen des Rhodansalzes mit kohlensaurem Kali entweicht anfänglich etwas Ammoniak; durch längeres Kochen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Kali wird

das Guanidin unter fortwährender Ammoniakentwickelung zerstört.

Es scheint mir bemerkenswerth, dass kohlensaures Natron in gleicher Weise angewendet, sich mit Rhodanguanidin nicht umsetzt; der mit Weingeist ausgezogene Abdampfungsrückstand enthielt nur Kohlensaures Natron.

4. Cyanamid.

Ich erwähnte oben, dass ich durch besondere Versuche die Bildung von Rhodanguanidin aus Cyanamid und Rhodanammonium constatirt habe. Das zu diesen Versuchen verwendete Cyanamid war aus Sulfoharnstoff dargestellt und zwar nach einer neuen Methode, nach welcher es sehr leicht in grösseren Mengen erhalten werden kann.

Eine leicht ausführbare und ergiebige Methode zur Darstellung von Cyanamid erscheint ganz besonders wünschenswerth, da dasselbe durch seine nahen Beziehungen zu den meisten stickstoffreichen Ausscheidungsproducten des Thierkörpers ein hohes Interesse bietet und namentlich für die synthetischen Untersuchungen in dieser Richtung von hervorragender Wichtigkeit ist; ich erinnere nur daran, dass die Harnsäure und viele ihrer Derivate als Cyanamidverbindungen betrachtet werden, und dass das Kreatin, wie ich nachgewiesen habe, durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin synthetisch gebildet wird.

Bei der Entschweflung des Sulfoharnstoffs mittelst Metalloxyden erhielt Hofmann [9]) nur das dem Cyanamid polymere Dicyandiamid; er erklärte aber ganz richtig die Bildung, sowohl dieses Körpers, als auch der aus den substituirten Sulfoharnstoffen erhaltenen Entschweflungsproducte aus der Umwandlung von Sulfoharnstoff in Cyanamid. Neuerdings

---

9) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. z. Berlin 2,605.

wies Baumann [10]) nach, dass in der That durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff Cyanamid gebildet wird, er zeigte, dass die mittelst Quecksilberoxyd entschwefelte alkoholische Lösung mit Silber- und Kupfersalzen die Reactionen des Cyanamids gibt. Von dem Versuch das Cyanamid in Substanz aus dieser Lösung darzustellen liess sich Baumann vermuthlich durch unrichtige Angaben der Entdecker [11]) des Cyanamids, über das Verhalten desselben beim Erhitzen seiner wässerigen Lösung, welche in alle Lehrbücher übergegangen sind, abschrecken.

Sehr viel leichter als die alkoholische Lösung wird, wie ich gefunden habe, die wässerige Lösung des Sulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd entschwefelt. Mit gelbem Quecksilberoxyd bei nicht allzu niederer Temperatur, bei 15° schon, ist die Reaction eine augenblickliche, das Oxyd wird momentan schwarz und bei genügendem Zusatz von Quecksilberoxyd wird aller Schwefel des Schwefelharnstoffs sofort als Schwefelquecksilber ausgeschieden. Wendet man eine kalt bereitete, nicht ganz gesättigte, wässrige Lösung von reinem Sulfoharnstoff und ein sehr sorgfältig ausgewaschenes Quecksilberoxyd an, das in Wasser aufgeschlämmt ist, und lässt man sich die nöthige Zeit, das Oxyd langsam und allmälig in kleinen Antheilen einzutragen, so enthält die entschwefelte Lösung fast nur Cyanamid. Man erreicht denselben Erfolg auch mit rothem Quecksilberoxyd [12]), wenn man dieses zuvor

---

10) Ibid. 6, 1871.

11) Cloëz und Cannizzaro, Jahresbericht für Chemie 1851, 382.

12) Das rothe Quecksilberoxyd lässt sich sehr leicht schlämmen, wenn man es vor dem Wasserzusatz mit wenig Alkohol befeuchtet sorgfältig abreibt. Man überzeuge sich zuvor durch Erhitzen einer Probe, dass das Oxyd von Salpetersäure völlig frei ist. Das gelbe Oxyd scheint so gut ausgewaschen, wie zu diesem Zweck nöthig, nicht im Handel zu sein.

schlämmt und mit Wasser angerührt einträgt oder mit der wässrigen Lösung des Sulfoharnstoffs längere Zeit abreibt, und zur Darstellung grösserer Mengen von Cyanamid hat dasselbe vor dem gelben manchen Vorzug, es wirkt weniger energisch und erspart das immerhin lästige Auswaschen.

Auch ich wurde Anfangs durch die vorgefasste Meinung von der leichten Veränderlichkeit der Cyanamidlösung zu einer Reihe von Versuchen geführt, das Cyanamid aus seiner Lösung in Wasser an ein leichter flüchtiges und indifferentes Lösungsmittel zu übertragen. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether wird der wässrigen Lösung nur ein kleiner Theil des Cyanamids entzogen; auch gelang es nicht, die Hauptmasse des Cyanamids aus dem Wasser an Aether zu überführen, als ich die wässrige Lösung unter einer Aetherschicht gefrieren liess. Ich versuchte dann das Wasser in anderer Weise fest zu machen, indem ich in die mit Aether überschichtete Lösung allmälig so viel entwässertes Glaubersalz eintrug, bis sie bei einigem Stehen gänzlich erstarrte. Das Resultat war immer das gleiche, der Aether nahm nur etwa den achten bis sechsten Theil des vorhandenen Cyanamids auf. Als ich jedoch die wässrige Lösung nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure auf das Wasserbad setzte und sie bei heftig kochendem Wasser eindampfte, bis eine Probe beim Erkalten völlig erstarrte, zeigte sich, dass der Abdampfungsrückstand bei der Behandlung mit wenig absolutem Aether nur eine kleine Menge Dicyandiamid und etwas flockiges Gerinsel zurückliess. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb reines Cyanamid in Aether völlig und leicht löslich. Aus 30 Grm. Sulfoharnstoff wurden so in verschiedenen Proben 8—10,5 grm. bei 40° vollkommen geschmolzenes Cyanamid erhalten (die berechnete Menge wäre 16 grm.).

Zum Gelingen der Operation ist es durchaus nothwendig, die angegebenen Vorsichtsmassregeln zu beobachten. Nament-

lich muss man das Eintragen des Quecksilberoxydes nicht beeilen und für Reinheit und sorgfältige Vertheilung des Oxydes sorgen. Gelbes Oxyd in trockenem Zustande eingetragen, gibt fast nur Dicyandiamid auch bei dem rothen ist es sicherer dasselbe feucht einzutragen.

Selbstverständlich ist ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd sorgsam zu vermeiden. Die Farbe des Quecksilberoxydes verschwindet jedoch in der von Schwefelquecksilber geschwärzten undurchsichtigen Masse sofort, auch wenn aller Sulfoharnstoff bereits zersetzt ist, und erst ein beträchtlicher Ueberschuss von Quecksilberoxyd macht sich durch bräunlichen Ton des Niederschlages bemerklich. In folgender Art gelingt es jedoch sehr leicht die völlige Entschwefelung mit genügender Sicherheit zu erkennen. Man zieht von Zeit zu Zeit und gegen Ende der Operation vor jedem neuen Zusatz von Quecksilberoxyd eine kleine Probe, indem man mit einem Schnitzel Filtrirpapier die Oberfläche der Flüssigkeit berührt. Den neben dem schwarzen Schwefel-Quecksilberfleck entstehenden Wasserrand auf dem Papier betupft man mit einer ammoniakalischen Lösung von Salpetersaurem Silber. Solange noch unzersetzter Sulfoharnstoff vorhanden ist, entsteht sofort ein schwarzer Fleck und auch die geringste Spur desselben macht sich noch durch die nach einigen Augenblicken eintretende Bräunung des zuerst entstandenen hochgelben Fleckes von Cyanamid-Silber, die namentlich auf der Rückseite des Papiers leicht erkannt wird, aufs unzweideutigste bemerklich.

Die Reaction zwischen Sulfoharnstoff und Ammoniakalischer Silberlösung vollzieht sich so rasch und die angegebene Probe ist so empfindlich, dass man sie recht gut zur Titrirung des Sulfoharnstoffs verwenden kann. Man lässt eine $^1/_{10}$ Silberlösung zu der mit Ammoniak versetzten Lösung von Sulfoharnstoff fliessen, bis die angegebene Probe die völlige Entschwefelung anzeigt.

Auch hier entsteht zuletzt ein Fleck, der vollkommen die Farbe des Cyanamidsilbers zeigt. Dies beweist zweierlei, einmal dass auch in der ammoniakalischen Lösung durch Entschwefelung des Sulfoharnstoffs in erster Linie Cyanamid gebildet wird, und sodann, dass das Cyanamidsilber durch Sulfoharnstoff in Schwefelsilber übergeführt wird; was aus den Resten der beiden Körper wird, habe ich noch nicht untersucht.

Bezüglich der Titrirung des Sulfoharnstoffs stimmten die bei einigen vergleichenden Vorversuchen erhaltenen Zahlen hinlänglich überein um zu erkennen, dass sich auf die erwähnte Reaction eine recht gute Titrir-Methode gründen liesse, wenn dies einen Zweck hätte. Ich wollte nur annähernd die Menge des Sulfoharnstoffs in den Rhodanammonium schmelzen damit bestimmen. Die Gegenwart grösserer Mengen von Rhodanammonium verlangsamt zwar die Einwirkung des Silberoxydes auf Sulfoharnstoff sehr, erschwert damit auch das Erkennen der völligen Umsetzung; immerhin konnte wenn die Flüssigkeit etwas erwärmt wurde und die mit Silberlösung betupfte Probe vor Licht geschützt kurze Zeit liegen blieb, eine für den gedachten Zweck völlig genügende Annäherung erzielt werden.

5. *Melam.*

Die Bildung des Rhodanwasserstoffguanidins wirft ein neues Licht auf die Entstehung der merkwürdigen Zersetzungsprodukte des Rhodanammoniums, welche v. Liebig vor längerer Zeit untersuchte. Der Rückstand, welchen man bei noch länger anhaltendem Erhitzen des Rhodanammoniums erhält, Liebig's Melam, ist offenbar ein Zersetzungsprodukt des Rhodanguanidins. Denkt man sich den gleichen Vorgang dem das Guanidinsalz seine Entstehung verdankt, nochmals wiederholt, aus der Zusammensetzung des Rhodanguanidins die

UNIV

Elemente des Schwefelwasserstoffs weggenommen, so bleibt ein polymeres Cyanamid.

$$CNS\ CN_3\ H_6 - H_2S = C_2N_4H_4.$$

Die Zusammensetzung des Melams kommt der eines Cyanamids sehr nahe; durch wiederholt abwechselndes Auskochen mit Wasser und trockenes Erhitzen des ausgekochten Rückstandes erhält man daraus immer von Neuem kleine Mengen von Melamin; es geht zum grössten Theil in Melamin über, wenn man es mit Ammoniakwasser in zugeschmolzenen Röhren bei 150° erhitzt. Bekanntlich hat v. Liebig aus diesem Melam eine Reihe von merkwürdigen Zersetzungsprodukten dargestellt. Ich habe die meisten dieser Körper eingehend untersucht, die Arbeit ist jedoch noch nicht ganz zum Abschluss gekommen. Nur folgende Punkte möchte ich hervorheben.

Da die nach den verschiedenen Angaben bereiteten Ammelidartigen Körper sich verschieden zeigten, suchte ich nach einer neuen Methode und es ist mir gelungen ein Verfahren zu finden, welches constant ein gleichartiges Produkt liefert. Dasselbe hat die Zusammensetzung, welche Gerhardt dem Ammelid zuschreibt. Es verbindet sich sowohl mit Säuren, als auch mit fast allen Basen zu Salzen. Die Salze mit schweren Metalloxyden sind im Wasser unlöslich die mit alkalischen Basen löslich, und krystallisirbar; namentlich die Salze mit Kalk, Magnesia und Baryt krystallisiren schön und zeigen constante Zusammensetzung.

Wird der Rückstand, welcher bei starkem und bis zum Aufhören der Gasentwicklung anhaltendem Calciniren des Melams bleibt, mit Kalihydrat geschmolzen, so erhält man bekanntlich Cyansaures Kali. Ich habe gefunden, dass er durch Schmelzen mit Kohlensaurem Kali fast reines Mellonkalium liefert, welches durch Umkrystalliren unter Zusatz

von etwas Essigsäure sehr leicht in vollkommen reinem Zustand erhalten wird. Es ist dies eine sehr einfache ergiebige und leicht ausführbare Methode der Darstellung dieses merkwürdigen Körpers. Löst man den erwähnten Rückstand in heisser concentrirter Kali- oder Natronlauge, so erhält man sofort sehr schöne Krystallisationen der Salze der von Henneberg als Cyamelursäure beschriebenen Säure.

Ich hoffe über diese Körper in Kürze eingehendere Mittheilungen machen zu können.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der mathematisch-physikalischen Klasse der Bayerischen Akademie der Wissenschaften München

Jahr/Year: 1874

Band/Volume: 1874

Autor(en)/Author(s): Volhard Jakob

Artikel/Article: Ueber einige Derivate des Sulfoharnstoffs 1-27