

Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids. 77

gen verweisen; eine kleinere Anzahl dieser Werthe habe ich in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin 1873, S. 1533 zusammengestellt.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen,
November 1879.

Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids;

von

E. Drechsel.

II. Abhandlung.¹⁾

Vor einiger Zeit habe ich zwei neue Bildungsweisen des Cyanamids mitgetheilt²⁾, von denen die eine sich auch für die Darstellung desselben in grösseren Mengen zu eignen schien; ich habe seitdem in Gemeinschaft mit Herrn stud. chem. Richard Krüger aus Freiberg weitere Versuche in dieser Richtung angestellt, deren Resultate ich in den folgenden Zeilen beschreiben will.

I. Darstellung des Cyanamids.

1) Aus cyansaurem Kali. Aus diesem Salze kann man Cyanamid schnell und in grosser Menge erhalten, wenn man grössere Quantitäten salpetersaures Silberoxyd anwenden will. Man schmilzt zu diesem Zwecke in einem Kolben aus schwer schmelzbarem Glase 3 Thle. cyansaures Kali bei gelinder Hitze und setzt alsdann 2 Thle. wasserfreies Chlorkalcium zu, welches sich leicht auflöst. Alsdann verstärkt man die Hitze allmählich, wobei eine lebhaftere Kohlensäureentwicklung eintritt, und erhitzt so lange, bis diese in der immer dicker werdenden Masse endlich aufhört; bei Quantitäten bis etwa 50 Grm. reicht hierzu ein guter Bunsen'-

¹⁾ S. dies. Journ. [2] 11, 284 ff.

²⁾ Dasselbst [2] 16, 201.

scher Brenner aus, doch ist es schwierig, eine völlige Zersetzung zu erzielen, und dürfte deshalb für noch grössere Mengen ein eiserner Tiegel, den man im Kohlenfeuer vorsichtig erhitzt, vorzuziehen sein. Die erkaltete Masse wird in Stücke zerschlagen und mit nicht zu wenig kaltem Wasser behandelt, bis der ungelöste Rückstand ganz zu einem Pulver zerfallen ist; alsdann filtrirt man ab, versetzt die Lösung mit ammoniakalischer Silberlösung, so lange noch ein gelber Niederschlag von Silbercyanid entsteht, filtrirt diesen ab und wäscht ihn etwas aus. Hierauf löst man denselben in verdünnter reiner Salpetersäure (dieselbe darf namentlich keine salpetrige Säure enthalten), filtrirt von der kleinen Menge ungelösten Chlorsilbers ab, setzt noch etwas Silberlösung hinzu und fällt wieder mit etwas überschüssigem Ammoniak aus. Dieser Niederschlag wird völlig ausgewaschen, in Wasser vertheilt und unter starkem Umrühren mit verdünnter Salzsäure zersetzt; zweckmässig hält man anfänglich eine kleine Menge der Silberverbindung zurück und setzt diese erst zu, wenn die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Auf diese Weise erhält man eine ganz neutrale Lösung von Cyanamid, welche man abfiltrirt, mit einem Tropfen Essigsäure versetzt und, ohne nachzufüllen, möglichst schnell in einer flachen Schale auf dem Wasserbade abdampft, bis der Rückstand beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Von einer geringen Menge Dicyandiamid, welche sich während des Abdampfens immer bildet, kann man das Cyanamid leicht durch Umkrystallisiren aus Aether befreien. Versuche, das Cyanamid aus der ursprünglichen Lösung durch essigsäures Kupferoxyd anstatt durch Silberlösung zu fällen, ergaben kein so günstiges Resultat, da der entstehende Niederschlag von Kupfercyanid sehr voluminös und seine Zersetzung mit Schwefelwasserstoff zu umständlich ist.

2) Aus Rhodanammonium. Aus dieser Verbindung wurde bisher das Cyanamid dargestellt, indem man dieselbe zunächst in Sulfoharnstoff umwandelte, und diesen nach der Methode von Volhard mittelst Quecksilberoxyds zersetzte. Da man indessen aus Rhodanammonium nur höchstens 20% Sulfoharnstoff und aus letzterem ca. 42% aus Aether um-

krystallisirtes Cyanamid erhält, so stellt sich die Ausbeute an diesem auf etwa 8% des angewandten Rhodansalzes. Nun hat aber Volhard gezeigt, dass die Rückstände von der Sulfoharnstoffbereitung ein ausgezeichnetes Material für die Darstellung von cyansaurem Kali abgeben, und man kann daher durch Combination des Volhard'schen Verfahrens mit dem oben beschriebenen die Ausbeute an Cyanamid wesentlich vergrössern. Man braucht indessen das cyansaure Kali zu diesem Zwecke nicht erst darzustellen, sondern kann sich weit bequemer des rohen Melams bedienen, welches man durch starkes Erhitzen jener Rückstände unmittelbar erhält. Man erhitzt letztere in einer Porcellanschale unter einem guten Abzuge, bis sie völlig fest geworden sind und nur noch möglichst wenig Schwefel enthalten; das so erhaltene rohe Melam wird fein gepulvert, mit dem gleichen Gewichte gebrannten Kalkes innig gemischt und hierauf in einem bedeckten hessischen Tiegel zum hellen Rothglühen erhitzt. Die erkaltete, nur gesinterte Masse wird gepulvert und unter Umrühren allmählich in das mehrfache Gewicht kalten Wassers eingetragen; dieselbe erhitzt sich ziemlich stark und backt, wenn man nicht öfters umrührt, zu einer festen Masse zusammen. Nach vollendeter Einwirkung und Erkalten filtrirt man ab, wäscht den Rückstand aus, bis das Waschwasser nur noch Spuren von Cyanamid aufnimmt, und leitet Kohlensäure in die Flüssigkeit ein. Ist die Lösung concentrirt, so scheidet sich aus derselben cyanidokohlensaurer Kalk¹⁾ in schönen Nadelchen aus; man sättigt völlig mit Kohlensäure und erhitzt hierauf die Flüssigkeit sammt den Krystallen zum Sieden. Dabei wird kohlensaurer Kalk ausgeschieden, man filtrirt ab und dampft das erhaltene wässrige Cyanamid wie gewöhnlich möglichst rasch auf dem Wasserbade ab. Enthält das Melam noch Schwefel, so geht mit dem Calciumcyanid etwas Schwefelcalcium in die wässrige Lösung, was man am besten durch längeres Durchleiten von Kohlensäure zersetzt, oder man filtrirt den zuerst ausgeschiedenen cyanidokohlensauren Kalk schnell ab, wäscht

¹⁾ G. Meyer, dies. Journ. [2] 18, 425.

80 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

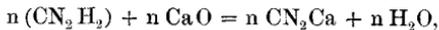
ihn mit wenig kaltem Wasser und zersetzt ihn auf die angegebene Art und Weise. Man gewinnt so ganz beträchtliche Mengen Cyanamid; aus 4,5 Kilo käuflichen Rhodan ammoniums wurden z. B. erhalten: 1010 Grm. Sulfoharnstoff und 727 Grm. Melam, aus letzterem 292 Grm. Cyanamid; aus dem Sulfoharnstoff berechnen sich ca. 400 Grm. reines Cyanamid, so dass sich die Gesamtausbeute auf 692 Grm. Cyanamid = 15,3 % des angewandten Rhodansalzes stellt. Hinzufügen will ich noch, dass man anstatt des Melams auch Dicyandiamid und Melamin in gleicher Weise auf Cyanamid verarbeiten kann.

II. Bildungsweisen des Cyanamids.

Bisher kamte man folgende Bildungsweisen des Cyanamids:

- 1) aus Chlor- oder Bromcyan und Ammoniak (Cloëz und Cannizaro);
- 2) aus Sulfoharnstoff und Quecksilberoxyd (Baumann, Volhard);
- 3) aus Sulfoharnstoff und unterchloriger Säure etc. (E. Mulder und Roorda Smit);
- 4) aus cyansaurem Kali und Natriumamid (Geuther und Beilstein, Drechsel);
- 5) aus den Cyanaten der Erdalkalien (Drechsel);
- 6) aus Harnstoff resp. Ammelid (Drechsel);
- 7) aus Dicyandiamid und Melamin (Drechsel);
- 8) aus Amidodicyansäure (Hallwachs).

Hierzu kommt zunächst noch die oben mitgetheilte Bildungsweise aus Melam (Dicyandiamid, Melamin) durch Erhitzen mit Kalk. In welcher Weise die Einwirkung des Kalks auf die genannten Verbindungen erfolgt, lässt sich nicht mit völliger Sicherheit angeben, da einerseits das Melam nur in rohem Zustande zur Verwendung kam, und andererseits bei Dicyandiamid und Melamin auch secundäre Reactionen nicht fehlen. Bei letzteren beiden war die einfachste Annahme die, dass die Zersetzung nach folgender allgemeinen Gleichung stattfände:



wo n für Dicyandiamid = 2, für Melamin = 3 zu setzen wäre. Bei dem Versuche wird aber stets auch Ammoniak frei, und da auch eine erhebliche Wärmeentwicklung Statt hat, so ist es sehr wahrscheinlich, dass zu Anfang zwar die angedeutete Reaction theilweise verwirklicht wird, dass aber ein anderer Theil $n(\text{CN}_2\text{H}_2)$ unter NH_3 -Entwicklung in Melamin übergeht. Dieses selbst könnte mit dem Kalk nach folgender Gleichung Calciumcyamid geben:



allein diese Gleichung kann nur als eine Gesamtgleichung angesehen werden, deren Einzelglieder, welche die verschiedenen auf einander folgenden Reactionen auszudrücken hätten, noch unbekannt sind. Man kann sich indessen vorstellen, dass zunächst unter gleichzeitiger Ammoniakentwicklung cyansaure Kalk entsteht (wie ja auch durch Kalihydrat cyansaures Kali aus Melamin gebildet wird), und dass dieser sodann in Calciumcyamid und Kohlensäure zerfällt. Dabei würden ausserdem noch Calcium, Cyan und Stickstoff in dem Verhältnisse übrig bleiben, dass sie gerade Calciumcyamid zusammen geben könnten. Folgende Gleichungen drücken diese Vorstellungen aus:

- I. $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_{11} + 4\text{CaO} = 2\text{Ca}(\text{OCN})_2 + 3\text{NH}_3 + (2\text{Ca} + 2\text{CN} + \text{N}_2)$.
- II. $2\text{Ca}(\text{OCN})_2 = 2\text{CaCN}_2 + 2\text{CO}_2$.
- III. $2\text{Ca} + 2\text{CN} + \text{N}_2 = 2\text{CaCN}_2$.

Die dritte Gleichung könnte man auch schreiben:



unter der Voraussetzung, dass aus dem primär entstandenen Calciumcyamid durch Aufnahme von Calcium und Stickstoff Calciumcyamid gebildet würde. Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt. In eine Verbrennungsröhre wurden zwei Kupferschiffchen gebracht, von denen das eine metallisches Natrium, das andere dagegen reines, aus Blausäure und Kalihydrat bereitetes Cyankalium enthielt. Darauf wurde ein Strom Stickgas hindurchgeleitet (atmosphärische Luft, erst durch alkalische Zinnoxidullösung, sodann über stark glühende Kupferdreh-

82 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

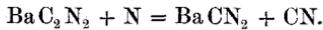
spähne und hierauf durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet); nachdem alle Luft verdrängt war, wurde zunächst das Cyankalium geschmolzen und nun das Natrium allmählich erhitzt, bis es verdampfte. Das glühende Cyankalium befand sich somit in einer mit Natriumdämpfen beladenen Stickstoffatmosphäre und konnte beide Körper aufnehmen nach folgender Gleichung:



Nach etwa dreiviertel Stunden wurde der Versuch unterbrochen (die Röhre zeigte sich von den Metalldämpfen stark angegriffen) und der Inhalt des Cyankaliumschiffchens auf Cyanamid untersucht. Zu diesem Zwecke wurde derselbe in Wasser gelöst, die Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd gefällt, abfiltrirt, der Niederschlag ausgewaschen, hierauf mit verdünnter reiner Salpetersäure in der Kälte behandelt, filtrirt und die saure Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt. Dabei entstand ein schön gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt und gut ausgewaschen wurde. Sein ganzes Aussehen deutete schon darauf hin, dass er aus Silbercyanid, Ag_2CN_2 , bestehe; um aber ganz sicher zu gehen, wurde der grösste Theil desselben vorsichtig mit verdünnter Salzsäure zersetzt, vom entstandenen Chlorsilber abfiltrirt und zum Filtrate essigsaures Kupferoxyd gesetzt nebst einer Spur Ammoniak. Sofort bildete sich ein schwarzer Niederschlag, welcher sich leicht in überschüssigem Ammoniak löste, also Kupfercyanid war. Ein anderer Theil des gewonnenen Silberniederschlags wurde auf dieselbe Weise zersetzt, die Lösung aber mit essigsaurem Bleioxyd und Ammoniak versetzt, wobei ein flockiger, weisslich gelber, bald rein gelb werdender Niederschlag entstand. Durch diese Reactionen ist also bewiesen, dass sich bei dem beschriebenen Versuche in der That Kaliumnatriumcyanid gebildet hatte; die Menge desselben war aber jedesmal nur eine geringe.

Dieses günstige Resultat liess die Frage an uns herantreten, ob nicht auch noch auf andere Weise ein Cyanid aus einem Cyanid erhalten werden könne. Vergleicht man die Formeln z. B. des Cyanbariums und des Bariumcyanids:

BaC_2N_2 und $BaCN_2$, so sieht man, dass letzteres nur ein Atom C weniger enthält als ersteres: es erschien daher nicht undenkbar, dass dieses Kohlenstoffatom aus der Verbindung herausgenommen werden könne, um so leichter, da die Dicyamide der Alkali- und Erdalkalimetalle ausserordentlich beständige Körper sind. Die Versuche mussten aber in sauerstofffreien Medien angestellt werden, da sonst zunächst eine Oxydation zu cyansaurem Salz erfolgen konnte, welches, wie schon nachgewiesen, leicht in Kohlensäure und Cyanid zerfällt. Wir erhitzen daher Cyanbarium im Stickstoffstrome, wobei folgende Reaction hätte eintreten können:



Zunächst benutzten wir zu unseren Versuchen möglichst entwässertes (die eine Menge war bei 200° bis zur Gewichtconstanz getrocknet und hierauf unmittelbar in den Apparat gebracht worden), reines, aus Ferrocyanwasserstoff und Barytwasser bereitetes Ferrocyanbarium, welches im Stickstoff- oder Wasserstoffstrome in einer Verbrennungsröhre in einem Kupferschiffchen zum Glühen erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde die geglühte Masse mit Wasser ausgelaugt und auf die schon beschriebene Art und Weise auf Cyanamid geprüft; in allen Fällen fanden sich ganz erhebliche Mengen dieses letzteren neben Cyanwasserstoff. Als dagegen die Versuche wiederholt wurden unter Anwendung von reinem wasserfreiem Ferrocyankalium, über welches mittelst des Stickstoffstromes Natriumdämpfe geleitet wurden, zeigte es sich, dass hierbei keine Spur Cyanamid entstanden war.

Diese Ergebnisse machten es wünschenswerth, die Versuche unter Anwendung von reinem Cyanbarium zu wiederholen, namentlich auch, um eine etwaige Bildung von Cyan nach der oben angeführten Gleichung mit Sicherheit nachweisen zu können. Das Cyanbarium suchten wir uns auf ähnliche Weise darzustellen, wie reines Cyankalium, indem wir eine methylalkoholische Lösung von wasserfreiem Baryt mit trockner Blausäure versetzten. Zu diesem Zwecke wurde die genannte Lösung, deren Barytgehalt annähernd bekannt war, in eine tubulirte Retorte gebracht, an welcher eine ebenfalls tubulirte Vorlage luftdicht befestigt war; in die

84 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

Barytlösung tauchte ein etwas weites Glasrohr, in welchem sich ein Glasstab bequem auf und ab bewegen liess, um einer etwaigen Verstopfung abhelfen zu können. Zwei Kipp'sche Apparate lieferten, der eine reines trocknes Wasserstoffgas¹⁾, der andere trocknes Schwefelwasserstoffgas; beide Gasströme wurden durch ein T-Rohr vereinigt, dessen zum Schwefelwasserstoffapparat führender Schenkel mit einem guten Glashahn versehen war. Zunächst wurde dieser Theil völlig mit letzterem Gase gefüllt und der Hahn vom T-Rohr darauf geschlossen; sodann wurde Wasserstoff entwickelt, eine Röhre mit etwas überschüssigem, trockenem, reinem Cyansilber angefügt, die Verbindung mit der Retorte hergestellt und der ganze Apparat mit Wasserstoff angefüllt. Das entweichende Gas wurde schliesslich in das Luftloch eines Bunsen'schen Brenners geleitet, dessen Flamme während des ganzen Versuchs brannte. Nunmehr wurde der Wasserstoffstrom gemässigt und Schwefelwasserstoff langsam zutreten gelassen; sobald etwa $\frac{3}{4}$ des Cyansilbers zersetzt waren, wurde der Schwefelwasserstoff abgesperrt und noch eine geraume Zeit nur Wasserstoff durch den Apparat getrieben. In der Retorte hatte sich während dem ein Niederschlag gebildet, der aus glänzenden, weissen Krystallblättchen bestand; er wurde schnell abfiltrirt, mit etwas Methylalkohol gewaschen, abgepresst und über Schwefelsäure rasch getrocknet. Die Verbindung stellt so ein schimmerndes Krystallpulver dar, welches nur schwach nach Blausäure riecht; in Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, doch ist die Lösung in der Regel ganz schwach getrübt. In Methylalkohol ist sie in der Wärme leichter, in der Kälte schwer löslich. Es ist äusserst schwer, die Substanz in völlig reinem Zustande zu erhalten, weshalb auch die Resultate der Analysen nicht ganz genau mit der Berechnung übereinstimmen; immerhin ist aber die Uebereinstimmung genügend, um jeden Zweifel über die Natur der Verbindung auszuschliessen.

¹⁾ Zur bequemen Reinigung des Wasserstoffgases empfiehlt es sich, dasselbe erst durch mit Brom versetzte Salzsäure und hierauf durch Zinnchlorürlösung zu leiten; es ist dann völlig frei von H_2S , AsH_3 und auch von Br.

I. Substanz von der ersten Darstellung.

a) 0,8274 Grm. in Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Schwefelsäure gefällt, lieferten 0,8276 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,4866$ Grm. $\text{Ba} = 58,81\%$.

b) 0,7379 Grm. wurden mit 20 Ccm. Silberlösung (1 L. = 33,032 Grm. reines geschmolzenes AgNO_3) übergossen, etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt und mit Wasser auf 250 Ccm. verdünnt; die Flüssigkeit wurde sodann durch ein trocknes Filter gegossen und mit Rhodanammium das überschüssige Silber titirt. 100 Ccm. Filtrat brauchen 2,9 Ccm. Rhodanlösung (10 Ccm. Ag-Lösung = 18,8 Ccm. Rhodanlösung). Hieraus berechnen sich: $0,081589 \text{ CN} = 11,06\%$.

c) 0,5949 Grm. wurden in einer Kugelhöhre im trocknen Wasserstoffstrome vorsichtig erhitzt, bis keine Ablagerung von Flüssigkeit an den Wandungen der Röhre mehr zu bemerken war; der Gewichtsverlust betrug: $0,1459$ Grm. = $24,52\%$.

II. Substanz von einer anderen Darstellung.

a) 1,1948 Grm. gaben 1,2015 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,7064$ Grm. $\text{Ba} = 59,12\%$.

b) 0,7007 Grm. gaben 0,3893 Grm. $\text{AgCy} = 0,0755$ Grm. $\text{CN} = 10,77\%$.

III. Substanz von einer dritten Darstellung.

a) 0,3767 Grm. gaben 0,3838 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,2256$ Grm. $\text{Ba} = 59,89\%$.

b) 0,6965 Grm. gaben 0,4140 Grm. $\text{AgCy} = 0,0803$ Grm. $\text{CN} = 11,52\%$.

c) 0,5348 Grm. gaben 0,5465 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,3213$ Grm. $\text{Ba} = 60,08\%$.

d) 0,6827 Grm. gaben 0,3860 Grm. $\text{AgCy} = 0,0749$ Grm. $\text{CN} = 10,97\%$.

IV. Substanz von einer vierten Darstellung.

bei welcher Blausäure im Ueberschusse in die methylalkoholische Barytlösung eingeleitet und hierauf sogleich der Methylalkohol im Wasserstoffstrome bei Wasserbadwärme völlig abdestillirt wurde, bis der

Rückstand in der Retorte ganz trocken war.

a) 0,4880 Grm. gaben 0,58475 Grm. $\text{BaSO}_4 = 0,3438$ Grm. $\text{Ba} = 70,45\%$.

b) 0,6550 Grm. gaben 0,4575 Grm. $\text{AgCy} = 0,08876$ Grm. $\text{CN} = 13,55\%$.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, dass die fragliche Substanz kein Cyanbarium ist, sondern dass sie noch die Elemente des Methylalkohols enthält; sie ist Bariummethoxycyanid mit Krystallmethylalkohol und hat die Zusammensetzung $\text{Ba}''(\text{OCH}_3)\text{CN} + \text{CH}_3.\text{OH}$, für welche sich folgende Werthe berechnen:

		Gefunden.				
		Berechnet.	I.	II.	III.	III.
Ba	137	60,62	58,81	59,12	59,89	60,08
CN	26	11,50	11,06	10,77	11,52	10,97
OCH ₃	31	13,72	—	—	—	—
CH ₃ ,OH	32	14,16	—	—	—	—
		<hr/>				
		226	100,00			

Wird die Verbindung auf 100° (wie bei Darstellung IV) erhitzt, so geht der Krystallmethylethanol fort und Bariummethoxycyanid bleibt zurück, wie aus den Analysen IVa und b hervorgeht:

Ba'' { CN OCH ₃		Berechnet.	Gefunden.
Ba	137	70,62	70,45
CN	26	13,40	13,55
OCH ₃	31	15,98	—
		<hr/>	
		194	100,00

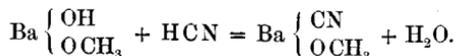
Bei noch stärkerer Hitze zersetzt sich aber auch das Bariummethoxycyanid nach folgender Gleichung, indem Bariumoxycyanid zurückbleibt und Methyläther entweicht:



Nach dieser Gleichung berechnet sich der Gewichtsverlust, den die krystallalkoholhaltige Verbindung erleiden müsste, zu 24,34 %; gefunden wurde derselbe in Ic zu 24,52 %.

Was die Entstehung dieser Verbindung anlangt, so ist zu beachten, dass die krystallinische Substanz, welche man aus wasserfreiem Baryt und Methylalkohol erhält, nach der Formel $\text{BaO} + 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH}$ zusammengesetzt ist, welche jedenfalls geschrieben werden muss: $\text{Ba} \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right. + \text{CH}_3 \cdot \text{OH}$.

Dieser Körper wäre demnach ein Bariummethoxyoxyhydrat mit Krystallmethylethanol und der oben beschriebenen neuen Verbindung vollkommen analog; die Einwirkung der Blausäure würde alsdann nach folgender Gleichung statthaben:



Vermuthlich werden sich auf ähnliche Weise auch noch andere Bariummethoxyverbindungen darstellen lassen.

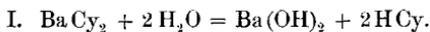
Wie bereits erwähnt, hinterlässt die in Rede stehende Verbindung beim gelinden Erhitzen Bariumoxycyanid, und ihr Verhalten beim Glühen fällt demnach mit dem des letzteren zusammen. Dasselbe wurde auf die schon beschriebene Art und Weise im Stickgasstrome in einem Kupferschiffchen geglüht; die Masse schmolz dabei theilweise, entwickelte Gas und schwärzte sich zuletzt etwas. Nach dem Erkalten im Gasstrome wurde die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich nur zum Theil löste; in der Lösung liess sich leicht Cyanamid in ziemlicher Menge neben Blausäure nachweisen. Der unlösliche Rückstand enthielt kohlen-sauren Baryt neben einer geringen Menge einer schwärzlichen, vermuthlich kohlehaltigen Substanz.

Endlich wurde noch eine Methode probirt, um Cyanbarium zu bekommen, indem wir nämlich frisch bereitetes, vollkommen blankes Bariumamalgam in einem eisernen Schiffchen im Wasserstoffstrome nach Austreibung aller Luft zum Glühen erhitzen und Cyangas darüber leiteten. Letzteres wurde erzeugt durch Erhitzen von völlig trockenem reinem Cyanquecksilber, welches sich in derselben Röhre zwischen zwei Stopfen von Glaswolle vor dem Bariumamalgam befand. Dieses bedeckte sich zunächst mit einer gelblich weissen Kruste, welche schmolz und sich allmählich bräunte. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrome wurde die Masse, wie früher, auf Cyanamid untersucht, dessen Anwesenheit sich auch hier mit Leichtigkeit nachweisen liess.

Es bleibt nun noch die Frage zu beantworten, durch welche Reaction sich bei den mitgetheilten Versuchen das Cyanamid gebildet hat. Die einfachste Annahme ist ohne Zweifel die bereits oben angedeutete, dass nämlich aus dem Cyanbarium direct ein Atom Kohlenstoff austritt: $BaC_2N_2 = BaCN_2 + C$, wofür auch die beobachtete geringe Schwärzung der Massen sprechen würde. Allein selbst wenn diese Reaction wirklich verläuft, so ist damit doch noch nicht die Gasentwicklung und eben so wenig die Bildung des kohlen-sauren Baryts erklärt. Da nämlich in den entweichenden

88 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

Gasen weder Cyan (bei den Versuchen im Stickgasströme) noch Acetylen (bei den Versuchen im Wasserstoffströme) nachgewiesen werden konnten, so muss das Gas einer anderen Reaction seinen Ursprung verdankt haben, vermuthlich derselben, bei welcher der kohlen saure Baryt entsteht. Nach vielen vergeblichen Versuchen glauben wir die Lösung dieses Räthsels in der Anwesenheit von Spuren von Wasserdampf in unseren Gasströmen gefunden zu haben. Der Wasserstoff sowohl, wie auch der Stickstoff wurden stets mittelst porösen Chlorcalciums getrocknet; nun hat aber H. C. Dibbits¹⁾ nachgewiesen, dass so getrocknete Gase stets noch Spuren von Wasserdampf enthalten, im Liter etwa 2—3 Mgrm. bei gewöhnlicher Zimmertemperatur. Da nun bei unseren Versuchen doch stets einige Liter Gas durch den Apparat hindurchgeleitet wurden, so kamen auf diese Weise etwa 6—10 Mgrm. Wasser hinein, welche jedenfalls zum allergrössten Theile von den Barytverbindungen unter Bildung von Barythydrat absorbirt wurden. Dieses könnte sich aber mit Cyanbarium nach folgender Gleichung umsetzen, welche auch der Entstehung von kohlen saurem Baryt Rechnung tragen würde:



Das entwickelte Gas würde demnach Wasserstoff sein. Zu dem aus den Gasen stammenden Wasser würde bei den Versuchen mit entwässertem Ferrocyanbarium noch die kleine Menge kommen, welche sich aus diesem Salze auch bei 200^o nicht austreiben lässt und die in einem Versuche 0,9 % betrug.

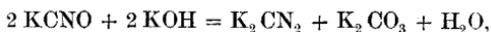
War die soeben entwickelte Ansicht über den Ursprung des Cyanamids richtig, so stand zu erwarten, dass dieser Körper auch beim Glühen von Cyankalium mit Kalihydrat entstehen würde nach der Gleichung:



Und in der That, als reines, aus Blausäure bereitetes Cyankalium und aus Natrium dargestelltes Natronhydrat im Stickstoffströme in einem Kupferschiffchen bei gelinder Glüh-

¹⁾ Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 121.

hitze zusammengeschmolzen wurden, fand deutliche Gasentwicklung statt und in der Schmelze konnte Cyanamid nachgewiesen werden. Schmilzt man endlich cyansaures Kali mit reinem Natronhydrat in einem offenen Silbertiegel, so findet gelindes Schäumen statt und das Silber wird etwas angegriffen; in der Schmelze kann nach dem Erkalten leicht Cyanamid neben etwas Blausäure (entstanden durch Reduction des cyansauren Kalis durch das Silber?) nachgewiesen werden. Hier kann der Process nach folgender Gleichung verlaufen:



die Zersetzung wäre also der der cyansauren Erdalkalien ganz analog, nur dass hier die Gegenwart des Alkalihydrats nöthig wäre, um die gebildete Kohlensäure zu binden.

III. Ueberführung des Cyanamids in andere Cyanverbindungen.

Im vorhergehenden Abschnitte sind eine Anzahl Reactionen mitgetheilt worden, in deren Verlaufe Cyanamid aus Cyanverbindungen verschiedener Art entsteht; es gelingt aber auch umgekehrt, aus Cyanamid Cyanide zu erhalten. So fanden E. Mulder und Roorda Smit¹⁾, dass beim Durchleiten des galvanischen Stromes durch eine wässrige Cyanamidlösung Blausäure gebildet wird, und ich habe früher bereits nachgewiesen²⁾, dass aus Cyanamid durch salpétrig-saures Silberoxyd neben anderen Producten auch eine bedeutende Menge Cyansilber entsteht. Auf eine dritte derartige Reaction wies das negative Resultat eines Versuchs hin, welcher bereits oben mitgetheilt wurde, dass nämlich bei der Zersetzung von Ferrocyankalium durch Glühen im Stickgasstrome kein Cyanamid gebildet wird, während Ferrocyanbarium doch diesen Körper liefert. Nun ist aber das Dikaliumcyanid, $\text{K}_2 \text{CN}_2$, ziemlich leicht schmelzbar, Bariumcyanid, BaCN_2 , aber nicht; da nun bei der Zersetzung der

¹⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **7**, 1637.

²⁾ Dies. Journ. [2] **11**, 321.

Ferrocyanmetalle Kohle auftritt (resp. FeC_2), so lag die Vermuthung nahe, dass die Verbindung K_2CN_2 unter diesen Umständen Kohlenstoff aufnähme und damit Cyankalium bildete nach der Gleichung:



Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, wurde folgender Versuch angestellt. In einem Kupferschiffchen wurden 2 Mol. frisch bereitetes Natriumamid mit 1 Mol. cyansaurem Kali im trocknen Stickstoffstrome vorsichtig zusammengeschmolzen, bis die Masse ruhig floss; unter diesen Umständen verläuft folgende Reaction¹⁾:



man erhält also ein Gemenge von Kaliumnatriumcyanid mit Natronhydrat, welche beiden Körper bei gelinder Glühhitze nicht auf einander einwirken. Zu der erkalteten Masse wurde etwas ausgeglühte Zuckerkohle gegeben und abermals im Stickstoffstrome einige Zeit lang zum Schmelzen erhitzt. Als nunmehr die wieder erkaltete Masse in Wasser gelöst und auf Blausäure untersucht wurde, fand sich letztere in grosser Menge vor; sie wurde durch die Reaction mit Eisenoxyduloxyd nachgewiesen.

Um ganz sicher zu gehen und namentlich die Quelle eines Irrthums zu vermeiden, welche in der Anwesenheit einer, wenn auch geringen Menge unzersetzten cyansauren Kalis liegen würde, wurde eine frische Quantität Dinatriumcyanid bereitet durch Zusammenschmelzen von Natriumamid und Mononatriumcyanid, wobei die Zersetzung nach folgender Gleichung verläuft:



Die im flüssigen Zustande wasserhelle, erkaltet weissliche Schmelze enthielt keine Spur Cyanmetall, und die wässrige Lösung derselben reagierte nach Ausfällung mit überschüssiger Silberlösung völlig neutral, enthielt also kein, Mononatriumcyanid. Als dieses möglichst reine Dinatriumcyanid mit gut ausgeglühtem Lampenruss zusammengeschmolzen wurde, resultirte eine Masse, welche sehr viel

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 202.

Cyanmetall enthielt, neben noch etwas unverändertem Cyanamid.

Bei dieser Gelegenheit mag noch hinzugefügt werden, dass auch aus Natriumamid durch Zusammenschmelzen mit Kohle im Wasserstoffstrome Cyanatrium entsteht nach der Gleichung: $\text{NaH}_2\text{N} + \text{C} = \text{NaCN} + \text{H}_2$.

IV. Constitution des Cyanamids.

Bereits in der ersten Abhandlung über Cyanamid¹⁾ wurden die verschiedenen Thatsachen näher beleuchtet, aus denen man Schlüsse auf die Constitution des Cyanamids gezogen hat, und zwar wurde der Nachweis geführt, dass dieselben sich viel leichter und ungezwungener mit der Ansicht, dass der Körper CN_2H_2 wirklich Cyanamid: $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ sei, vereinigen lassen, als mit der anderen, welche ihn als Carbodiimid, $\text{C}(\text{NH})_2$, betrachtet. Die a. a. O. befindlichen Auseinandersetzungen (auf welche hier blos verwiesen sei) haben seither keine Widerlegung erfahren, im Gegentheil ist denselben aus den Versuchen von Schiff und Fileti²⁾ eine werthvolle Stütze erwachsen. Die genannten beiden Forscher führten das Cyanamid in Diäthylcyanamid über und zeigten sodann, dass letzteres sich bei Behandlung mit Salzsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin zersetzt. Diese Zersetzung kann aber nur ein Diäthylcyanamid: $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ erleiden, denn ein Diäthylcarbodiimid, $\text{C}(\text{NC}_2\text{H}_5)_2$, müsste ausser Kohlensäure nur Monoäthylamin liefern. Somit ist jetzt als endgiltig festgestellt zu betrachten, dass der Körper CN_2H_2 wirklich Cyanamid: $\text{CN} \cdot \text{NH}_2$ und nicht Carbodiimid: $\text{C}(\text{NH})_2$ ist.

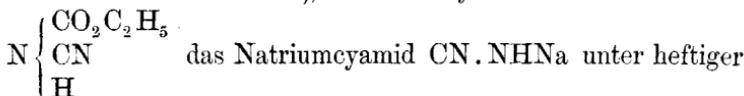
Zum Schluss möge es aber gestattet sein, noch zwei Punkte zu berühren, die auch im Hinblick auf andere Verbindungen von Interesse scheinen: die Metallderivate des Cyanamids und die Verbindungen des letzteren mit Chlor- und Bromwasserstoff. Bereits früher habe ich hervorgehoben,

¹⁾ Dies. Journ. [2] **11**, 347 ff.

²⁾ Ber. Berl. chem. Ges. **10**, 425.

92 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

dass man auf nassem Wege zwar stets die Verbindungen CN.NAg_2 , CN.NPb , CN.NCu , CN.NHg erhält, aber mit den Alkalien nur CN.NHK und CN.NHNa . Die Behauptung Engel's¹⁾, dass „allgemein die Metallderivate des Cyanamids nach der Formel CN.NM_2 zusammengesetzt und dass die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertretbar seien,“ ist sonach unbegründet. Die Verbindungen CN.NNa_2 und CN.NK_2 existiren zwar, allein durch Wasser werden sie sofort zersetzt unter Bildung von Kali- resp. Natronhydrat und CN.NHK , resp. CN.NHNa . Eine andere Frage ist dagegen die, ob man den Grund dieser Erscheinung in einer verschiedenen leichten Vertretbarkeit der einzelnen Wasserstoffatome zu suchen habe, oder in der besonderen Natur der einzelnen Metalle. In dieser Hinsicht erscheint namentlich das Verhalten gewisser substituirtter Cyanamide von Interesse, insofern als dieselben sämmtlich stark saurer Natur sind. So fand Bässler²⁾, dass der Cyamidokohlensäureäther



Reaction und Freiwerden von Cyanamid zersetzt; ebenso fand O. Mertens³⁾, dass Acetyl-, Butyryl- und Valerylcyanid Natriumcyanid zersetzen, und G. Meyer⁴⁾ beobachtete endlich, dass die bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Alkali- resp. Erdalkalicyamide entstehende Cyamidokohlensäure: NHCN.CO.OH sich wie eine zweibasische Säure verhält, indem auch ihre Alkalisalze 2 Atome Kalium oder Natrium enthalten. Das zweite Wasserstoffatom, welches im Cyanamid selbst für gewöhnlich nicht durch Alkalimetalle vertretbar ist, wird also in den erwähnten Verbindungen mit grösster Leichtigkeit vertreten, eine Erscheinung, die sich, wie Herr Möller in meinem Laboratorium beobachtet hat, auch bei den Cyanamidderivaten zweibasischer Säuren

¹⁾ Bull. Soc. Chim. [2] **24**, 272.

²⁾ Dies. Journ. [2] **16**, 167.

³⁾ Das. [2] **17**, 1.

⁴⁾ Das. [2] **18**, 419.

wiederfindet. Man ersieht hieraus, dass der Eintritt saurer Radicale in das Molekül des Cyanamids auf die Vertretbarkeit des übrig bleibenden Wasserstoffatoms durch Metalle von grösstem Einfluss ist; selbst die Alkalimetalle werden in diesen Salzen mit ungewöhnlicher Energie festgehalten, was namentlich aus einer Beobachtung von Bässler deutlich hervorgeht. Dieser fand nämlich¹⁾, dass zwar Natriumcyanamid sehr leicht und unter heftiger Reaction von Chlorkohlensäureäther zersetzt wird, dass dagegen der Natrium-

cyanamidokohlensäureäther:
$$\text{N} \begin{cases} \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{CN} \\ \text{Na} \end{cases} \quad \text{von Chlorkohlen-}$$

säureäther nur sehr schwierig angegriffen wird. Den wirklichen Grund dieser Erscheinung kennen wir vorläufig noch nicht, denn wenn wir (wie man wohl zu thun pflegt) sagen, derselbe beruhe auf dem Eintritt der „sauren Radicale oder Gruppen“ in das Molekül, so ist das eben keine Erklärung, sondern nur eine Umschreibung der gefundenen Thatsachen. Immerhin ist aber bemerkenswerth, dass die erwähnte Erscheinung nicht isolirt dasteht, denn es ist ja z. B. bekannt, dass die Wasserstoffatome des Methyls im Essigsäureäthyläther leicht durch Metalle vertreten werden, wenn nur erst eins derselben durch ein „saurer Radical“ $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ etc. substituirt worden ist.

Aus den besprochenen Thatsachen könnte man nun vielleicht schliessen, dass die beiden Wasserstoffatome des Cyanamids nicht mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertreten werden können. Allein der Umstand, dass ebenso, wie es unmöglich ist, auf nassem Wege mehr als ein Atom H im Cyanamid durch Alkalimetalle zu ersetzen, es auch bisher nicht gelungen ist, im Cyanamid weniger als zwei Atome Wasserstoff durch schwere Metalle zu substituiren, weist darauf hin, dass hier auch jedenfalls die Natur der Metalle selbst von Einfluss ist. Die Metalle (Rb, Cs), K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Tl, Ag, Cu, Hg, Pb, Co, Ni, Fe, Mn, Zn, Cd zeigen hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Wasserstoff

¹⁾ Dies. Journ. [2] 16, 164 ff.

zu ersetzen, grosse Verschiedenheiten, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt.

1) Nur 1 Atom H in je 1 Mol. H_2O wird ersetzt durch: Rb, Cs, K, Na, Li, Ca, Sr, Ba, Mg, Co, Ni, Fe'', Mn'', Zn, Cd; diese Metalle bilden Oxydhydrate, welche beim Kochen mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur völlig beständig sind.

2) Beide Atome H in H_2O werden ersetzt durch: Ag, Hg, diese bilden keine Oxydhydrate.

3) In der Mitte zwischen 1) und 2) stehen Tl, Pb, Cu, deren Oxydhydrate leicht in Anhydride und Wasser zerfallen.

4) Li, Ba, Sr, Ca, Mg, Ag, Tl, Cu, Hg, Pb, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Mn bilden mit mehrbasischen Säuren leichter neutrale Salze, als Cs, Rb, K, Na, was sich z. B. sehr deutlich in dem Verhalten ihrer Lösungen gegen Na_2HPO_4 , Na_2HAsO_4 zeigt.

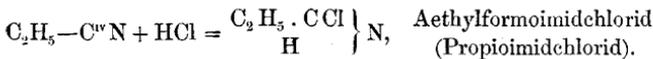
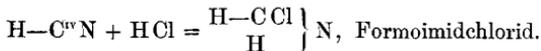
Die angeführten Beispiele, welche sich leicht noch vermehren liessen, mögen genügen, um den oben ausgesprochenen Satz, dass die Anzahl der in einer Verbindung durch Metalloxyde ersetzbaren Wasserstoffatome auch von der Natur der betreffenden Metalle selbst abhängt, zu stützen. Man kann daher auch nicht von einer verschieden leichten oder schweren Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle sprechen, sondern nur von einer verschieden grossen Fähigkeit der verschiedenen Metalle, für Wasserstoff in andere Verbindungen einzutreten. Der Unterschied zwischen beiden Ausdrucksweisen wird sofort klar, wenn man bedenkt, dass nach der ersten der Grund für die beobachteten Erscheinungen der Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metalle in der Natur der betreffenden Verbindung, nach der zweiten aber in der Natur der Metalle selbst zu suchen ist. Vermuthlich werden aber beide Factoren in Rechnung zu ziehen sein, sowohl die Natur der betreffenden Verbindung, als auch die der Metalle. —

Ueber die Constitution des salzsauren Cyanamids: $CyNH_2 \cdot 2HCl$ habe ich mich schon früher¹⁾ dahin geäuss-

¹⁾ Dies. Journ. [2] 11, 317.

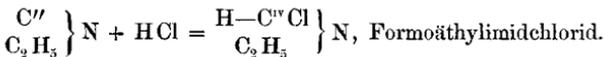
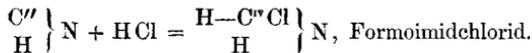
sert, dass dasselbe als $(\text{HCINCNH}_3)\text{Cl}$ und als Analogon der von Wöhler entdeckten Verbindung der Cyansäure mit Chlorwasserstoff, $\text{CONH}\cdot\text{HCl}$, aufzufassen sei. Dieser Ansicht huldige ich auch jetzt noch; ich betrachte diese Verbindungen als den Imidchloriden Wallach's¹⁾ entsprechende Körper und werde im Folgenden zu zeigen bemüht sein, dass auch die Constitution anderer Chlorwasserstoff-Cyanverbindungen von diesem Gesichtspunkte aus sich sehr einfach darstellt und ebenso die Zersetzungen dieser Körper mit Wasser (andere sind kaum bekannt) leicht verständlich werden. Folgende Verbindungen kommen hier in Betracht.

1) Nitrile mit Chlorwasserstoff.



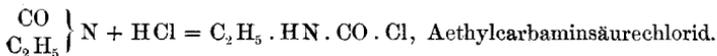
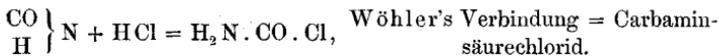
Mit Wasser geben dieselben Ameisensäure, resp. Propionsäure und Salmiak.

2) Carbylamine mit Chlorwasserstoff.



Mit Wasser geben dieselben Ameisensäure und Salmiak, resp. salzsaures Aethylamin.

3) Carbimide mit Chlorwasserstoff.



Mit Wasser geben dieselben die entsprechenden Carbaminsäuren und Salzsäure; die ersteren zerfallen aber sofort weiter in Kohlensäure und das entsprechende Amin. Hierher gehören auch ohne Zweifel die von Michler²⁾ entdeckten sog. Harnstoffchloride, z. B.:

1) Ber. Berl. chem. Ges. 1875, S. 302.

2) Das. 1876, S. 396; 1879, S. 1162.

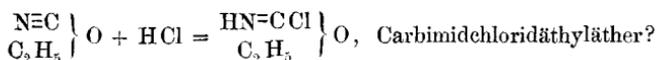
96 Drechsel: Beiträge zur Kenntniss des Cyanamids.

$(C_6H_5)_2N.CO.Cl$, Diphenylharnstoffchlorid = Diphenylcarbaminsäurechlorid.

$(CH_3)_2N.CO.Cl$, Dimethylharnstoffchlorid = Dimethylcarbaminsäurechlorid.

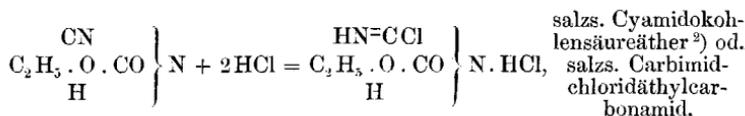
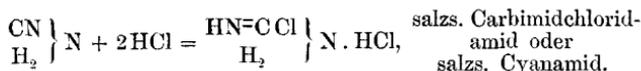
Für diese Auffassung der genannten Körper als Säurechloride spricht auch ihr Verhalten gegen Ammoniak und andere Amine, mit welchen sie die entsprechenden Amide, d. h. Harnstoffe, erzeugen.

4) Wahre Cyanate mit Chlorwasserstoff.



Diese Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen für sich im Wasserbad in Chloräthyl und Cyanursäure (Limpricht u. Habich, Gal).¹⁾

5) Cyanamide mit Chlorwasserstoff.



Diese letzten beiden Verbindungen gehen unter Wasseraufnahme in Harnstoffverbindungen über; die erstere in Dicyandiamidin³⁾ (vermuthlich nach vorausgegangener Polymerisirung des Cyanamids), die letztere dagegen in Allophan-säureäther.⁴⁾

Wie man sieht, stellt sich die Constitution der besprochenen Verbindungen auf diese Weise sehr einfach dar; die weitere Untersuchung derselben wird jedenfalls zu interessanten Ergebnissen führen. So werden z. B. die Formimidchloride vermuthlich unter der Einwirkung des Ammoniaks Körper liefern, welche sich von Cyanamid und dessen Derivaten nur durch einen Mehrgehalt von 2 At. Wasser-

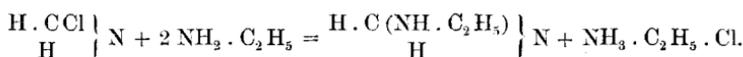
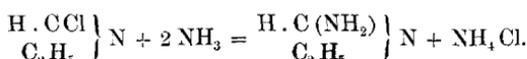
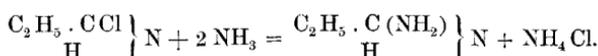
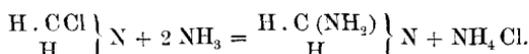
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **137**, 128.

²⁾ Bässler, dies. Journ. [2] **16**, 157.

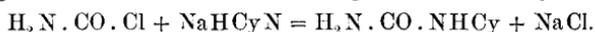
³⁾ Baumann, Ber. Berl. chem. Ges. 1873, S. 1373.

⁴⁾ Bässler, a. a. O.

stoff unterscheiden und mit Wasserstoff in statu nascendi in Methylendiamin und dessen alkylirte Derivate übergehen:



Diese Körper würden starke Basen sein, ähnlich dem Guanidin, und auch Metallderivate erzeugen, ähnlich dem Cyanamid. Endlich würde man vermittelst des Carbaminsäurechlorids vielleicht auch zu dem wahren Cyanharnstoff gelangen können durch Einwirkung auf Natriumcyanid:



Die Bestätigung dieser Ansichten durch den Versuch kann ich indessen noch nicht erbringen, da ich gegenwärtig mit anderen Untersuchungen beschäftigt bin.

Leipzig, im November 1879.

Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen¹⁾;

von

C. v. Nägeli und **O. Loew.**

(Als Auszug aus den Sitzungsberichten der königl. bayer. Academie der Wissensch. von den Verf. mitgetheilt.)

In der Thierphysiologie besteht noch Streit darüber, ob die Fette aus Albuminaten oder Kohlehydraten entstehen. In der Pflanzenphysiologie ist diese Frage noch kaum erörtert worden. Wir sehen zwar, dass Fette und Kohlehydrate einander oft vertreten, dass die einen Gewächse Fett anhäufen, wo verwandte Arten, Gattungen oder Ordnungen Stärkemehl aufspeichern, ferner dass Stärkemehl in einem

¹⁾ Die Versuche S. 105 ff. wurden von O. Loew ausgeführt.