

Sonnenhöhen unter  $10^0$  gar keine chemische Wirkung des weissen Sonnenlichtes mehr beobachten konnten, während eine photographische Jodbromsilberplatte selbst noch bei Sonnenuntergang ein Momentbild der Sonne liefert.

Die vorliegenden Versuche geben nur Schwankungen der Farben an, welche an der Grenze der Empfänglichkeit des Bromsilbers liegen. Ueber die (sicher vorhandenen) Schwankungen in den mittleren Theilen des Spectrums (indigo, blau, grün) geben sie keine Auskunft. Es dürfte sich aber leicht ein Apparat construiren lassen, der auch diese Variationen photographisch notirt. Man denke sich einen Spectralapparat, der statt des Spaltes mit parallelen Kanten einen keilförmigen Spalt besitzt. Dieser wird ein ungleich helleres Spectrum liefern, welches nach der Keilspitze zu immer dunkler, aber auch dafür in seinen Spectrallinien schärfer wird. Die Helligkeit in den einzelnen Theilen wird der bezüglichen Breite der Spaltöffnung proportional sein. Exponirt man in solchem Spectralapparat eine photographische Platte, so wird das Spectrum in horizontaler Richtung um so weiter ausgedehnt sein, je kräftiger Roth und Violett wirken; aber auch in vertikaler Richtung werden sich die Wirkungen mehr oder weniger tief nach der dunklen Horizontalseite des Spectrums hin erstrecken, je nach der Intensität der Wirkung der Einzelfarben, und erlaubt die Entfernung, bis zu welcher solche Wirkung geht, direct einen Schluss auf die chemische Lichtstärke der betreffenden Farbe. Der Apparat dürfte am besten ohne Heliostat zu benutzen und auf die Sonne direct zu richten sein. Ich werde zur Zeit eine speciellere Beschreibung eines solchen Instrumentes liefern.

Berlin, den 5. Januar 1874.

### 31. J. Volhard: Ueber Sulfoharnstoff und Guanidin<sup>1)</sup>.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Jedem, der sich mit der Darstellung von Sulfoharnstoff aus Rhodanammonium befasste, wird es aufgefallen sein, dass das Rhodansalz bei der von Reynolds<sup>2)</sup> angegebenen Behandlung — mehrstündiges Erhitzen bei etwa  $170^0$  — nur zum kleinen Theil in den isomeren Sulfoharnstoff übergeht. 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 umge-

<sup>1)</sup> Der Kgl. bayr. Akad. d. Wiss. mitgetheilt in der Sitzung vom 3. Jan. 1874.

<sup>2)</sup> Annalen der Chemie u. Pharm. 150, 226.

wandelt 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 1stündigem Erhitzen		17.2
-	2	-	17.7
-	3	-	17.7,
aus Sulfoharnstoff			
	nach 3stündigem 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 ebensoviele 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 Zersetzen 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 Procent. 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 annäherd, 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 bestände, das ist etwa  $\frac{2}{3}$  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 9 Stunden lang bei 135 bis 145° erhalten; beim Auflösen blieben 12 Grm. oder 22 pCt. Sulfoharnstoff.

23.3 Grm. Rhodanammonium, 2 Stunden bei 170° erhitzt, hinterliessen 4.5 Grm. oder 19 pCt. 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 Mutterlauge immer wieder verschmolzen.

Bei dieser fortgesetzten Verarbeitung der Rhodanammonium-Mutterlauge 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 anschliessenden 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 anföhlten, 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 wässrige 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 Quadratoctaëdern anschliessendes 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 krystallisirende Doppelsalze. Nach diesen Eigenschaften und der Entstehungsweise des Körpers konnte die Basis dieses Salzes nichts Anders sein, als Guanidin<sup>1)</sup>. Dies wurde auch durch die Säurebestimmung im Rhodanat<sup>2)</sup>, die Bestimmung des Gold- und Platingehaltes der Doppelsalze, sowie durch Bestimmung des Stickstoffs im kohlen-sauren Salz bestätigt.

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 Produkten des thierischen Stoffwechsels, so ausserordentlich interessanten Guanidins zu benutzen. Meine Versuche in dieser Beziehung hatten ein so vollständig befriedigendes Ergebniss, dass man nunmehr diesen Körper mit geringer 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.

---

<sup>1)</sup> Die Bildung von rhodanwasserstoffsäurem Guanidin aus Rhodanammonium ist gleichzeitig von Hrn. Delitsch beobachtet worden, vgl. dessen vorläufige Notiz Journal für pract. Chemie (2) 8, 240.

<sup>2)</sup> Diese Bestimmung ist sehr leicht auszuführen mittelst titrirter Silberlösung. Da Rhodansilber in Wasser und Säuren ebenso unlöslich ist, wie Chlorsilber, lassen sich Rhodansalze zur Titrirung des Silbers sehr gut verwenden; dabei gibt die ausserordentlich intensive Farbenreaction, der diese Salze ihren Namen verdanken, einen Indicator von ganz ungemeiner Empfindlichkeit ab. Vor der Chromsäure-reaction hat dieser Indicator den grossen Vorzug, dass der färbende Körper löslich und in sauren Flüssigkeiten beständig ist. Mit der Ausarbeitung dieser Titrimethode und der Prüfung ihrer Anwendbarkeit zur massanalytischen Bestimmung verschiedener durch Silber fällbarer Stoffe bin ich noch beschäftigt, und behalte ich mir weitere Mittheilungen hierüber vor.

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 Hauptprodukt dieser Zersetzung ist rhodanwasserstoffsäures Guanidin.

Erhitzt man Rhodanammonium 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 kaum gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat an die Glaswand anlegen. Bei fortgesetztem Erhitzen, selbst wenn die Temperatur von  $170^{\circ}$  nie überschritten wird, vermehrt sich allmählig die Menge des krystallinischen Sublimates, zugleich geht seine Farbe durch unterschiedenes 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 orangerothenen Krystallkruste überzogen. Der Vorgang ist ziemlich der gleiche, ob man die Temperatur bei  $170^{\circ}$  erhält oder sie auf  $180^{\circ}$  steigert; bei  $185$ — $190^{\circ}$  etwa beginnt der Geruch nach Schwefelkohlenstoff sich bemerklich zu machen, der in niederer Temperatur nicht wahrzunehmen ist.

Es ist, wie gesagt, um das Rhodanammonium fast vollständig zu zersetzen, nicht nöthig, die Temperatur über  $170^{\circ}$  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  $180$ — $185^{\circ}$ , so erreicht man denselben Erfolg in etwa 20 Stunden.

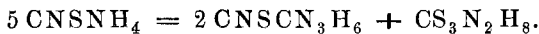
Der Rückstand besteht in beiden Fällen der Hauptsache nach aus rhodanwasserstoffsäurem Guanidin.

Gasförmige Zersetzungsprodukte 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. 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 roth werdende Salz Zeise's gekennzeichnet.

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



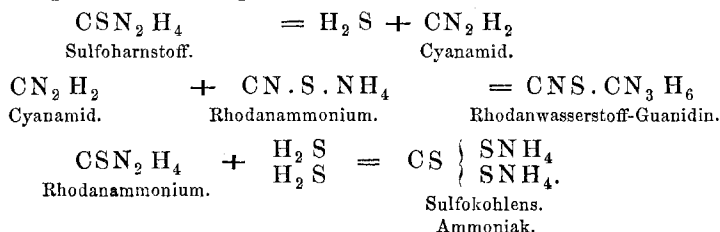
Dieser Gleichung entspricht ein Gewichtsverlust des Rhodanammoniums von 37.9 pCt. Bei den besseren Schmelzen, die durch 15—20stündiges Erhitzen auf etwa 185° erhalten waren, wurde ein Gewichtsverlust von 34 bis 38 pCt. gefunden.

Was den inneren Zusammenhang dieses Zersetzungs Vorgangs 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 Entschwefelungsmittel verhält, er verliert die Elemente des Schwefelwasserstoffs, um in Cyanamid überzugehen, welches im Moment seiner Bildung sich mit Rhodanammonium zu Rhodanguanidin vereinigt<sup>1)</sup>. Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Cyanamid und Rhodanammonium sich wirklich, wie nach Erlenmeyer's Synthese des Guanidins zu erwarten war, mit einander zu Rhodanguanidin verbinden. Die beiden Körper wurden in trockenem 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,

<sup>1)</sup> Für den analogen Vorgang der Bildung von Triphenylguanidin aus Sulfo-carbanilid geben Merz und Weith (Zeitschrift f. Chemie 1859, 585) eine andere Erklärung; ich halte es für wahrscheinlicher, dass die Zersetzung von den am leichtesten beweglichen Atomen der Verbindung ausgeht, dies sind nach dem ganzen Verhalten des Sulfoharnstoffs die Elemente des Schwefelwasserstoffs.

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:



Zur Darstellung von rhodanwasserstoffsäurem 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 Krystallen 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.

Die wässrige 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 in's Gelbliche. Die von den Krystallen abgesaugte Mutterlauge giebt 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 anschliessenden Krystalle, wenn sie an der Luft liegen, mit einer schimmelartigen Efflorescenz, die aus kleinen Nadeln von Rhodanammonium und Sulfoharnstoff besteht.

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

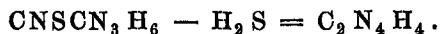
Um aus dem Rhodansalz andere Guanidinsalze zu bereiten, ist es zweckmässig, dasselbe durch Umsetzung mit kohlensaurem Kali in

kohlensaures Salz zu verwandeln. Vermischt man äquivalente Mengen dieser Salze, beide in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, so krystallisirt beim Erkalten kohlensaures Guanidin in grossen sechseckigen Tafeln aus. Das so erhaltene Salz ist jedoch von einem hartnäckig anhaftenden Kaligehalt durch öfteres Umkrystallisiren nur schwierig zu befreien. Dampft man die Mischung von kohlensaurem Kali und Rhodanganidin bis nahe zur Trockniss ab und kocht den Rückstand mit Weingeist aus, so bleibt das kohlensaure Guanidin als weisses Pulver zurück, das nur eine minimale Spur von kohlensaurem Kali enthält; durch einmalige Krystallisation aus Wasser wird es in kleinen Krystallen der charakteristischen Form vollkommen rein erhalten.

Man gewinnt so etwa 70 pCt. des aus der angewendeten Menge Rhodanganidins 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 Ammoniakentwicklung zerstört.

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

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 Rhodanganidins. Denkt man sich den gleichen Vorgang, dem das Guanidinsalz seine Entstehung verdankt, nochmals wiederholt, aus der Zusammensetzung des Rhodanganidins die Elemente des Schwefelwasserstoffs weggenommen, so bleibt ein polymeres Cyanamid.



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 Zersetzungspro-



dukten 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 kohlen-saurem Kali fast reines Mellonkalium liefert, welches durch Umkrystallisiren 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 Kurzem eingehendere Mittheilungen machen zu können.

### 32. J. Volhard: Ueber Cyanamid.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Eine leicht ausführbare und ergiebige Methode zur Darstellung von Cyanamid erscheint ganz besonders wünschenswerth, da dasselbe durch seine nahen Beziehungen zu den meisten stickstoffreichen Ausscheidungsprodukten 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 direkte Vereinigung von Cyanamid mit Sarkosin synthetisch gebildet wird.

Bei der Entschweflung des Sulfoharnstoffs mittelst Metalloxyden