

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 ammeliidartigen 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

erhielt Hofmann<sup>1)</sup> nur das dem Cyanamid polymere Dicyandiamid, er erklärte aber ganz richtig die Bildung, sowohl dieses Körpers, als auch der aus den substituirten Sulfoharnstoffen erhaltenen Entschwefelungsprodukte aus der Umwandlung von Sulfoharnstoff in Cyanamid. Neuerdings wies Baumann<sup>2)</sup> 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 giebt. Von dem Versuch, das Cyanamid in Substanz aus dieser Lösung darzustellen, liess sich Baumann vermuthlich durch unrichtige Angaben der Entdecker<sup>3)</sup> des Cyanamids über das Verhalten desselben beim Erhitzen der wässerigen Lösung 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 niedriger 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 sorgfältig ausgewaschenes Quecksilberoxyd an, das in Wasser aufgeschlämmt ist, und lässt man sich die nöthige Zeit, das Oxyd langsam und allmählig in kleinen Antheilen einzutragen, so enthält die entschwefelte Lösung fast nur Cyanamid. Man erreicht denselben Erfolg auch mit rothem Quecksilberoxyd, wenn man dieses zuvor schlämmt und mit Wasser angerührt, einträgt oder mit der wässerigen 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 überzuführen, 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 all-

1) Diese Ber. II, 605.

2) Ibid. VI, 1871.

3) Cloëz und Cannizzaro, Jahresbericht f. Chemie 1851, 892.

mählig soviel 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. Namentlich muss man das Eintragen des Quecksilberoxydes nicht beeilen und für Reinheit und sorgfältige Vertheilung des Oxydes sorgen. Gelbes Oxyd, in trockenem Zustande eingetragen, giebt 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 und 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 am 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 Schwefelquecksilberfleck 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 von Sulfoharnstoff 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, auf's 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  $\frac{1}{10}$  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.

### 33. V. Wartha: Vorläufige Mittheilung über die Herstellung constanter Normalflammen.

(Eingegangen am 21. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nicht nur die practische Photometrie, sondern eine Reihe von wissenschaftlich-experimentellen Disciplinen leiden bis dato empfindlichen Mangel an einer leicht herstellbaren, genau controllirbaren und wirklich constanten Lichtquelle.

Bei den photometrischen Arbeiten zu Grunde gelegten sogenannten Normal-Kerzen oder der mit ca. 42 linearen Dimensionen construirten Carcel'schen Lampe mit Docht, wie sie gegenwärtig noch in Frankreich im Gebrauche ist, kann von Konstanz natürlich nicht die Rede sein. Ebenso wenig ist aber dem Practiker mit Gasen, so z. B. mit dem constanten Zusammensetzung besitzenden Aethylen gedient, weil, abgesehen davon, dass zur jedesmaligen Darstellung desselben ziemlich complicirte chemische Operationen nöthig sind, die genaue Druck- und Temperaturregulirung bestimmter Gasvolumina mit beträchtlichen Schwierigkeiten verbunden ist.

Ich war nun darauf bedacht, einen Apparat zu construiren, der bei möglichst einfacher, leicht wiederherstellbarer Form stundenlang hindurch gleiche Quantitäten eines flüchtigen organischen Körpers von constanter Zusammensetzung consumirt. Aus der in Fig. I. ersichtlichen Zusammenstellung, die indess nur provisorischen Charakter besitzt, ist der von mir zu Vorversuchen benutzte Apparat ersichtlich. Als Brennmaterial verwendete ich am zweckmässigsten den in jeder Apotheke vorrätbig gehaltenen gewöhnlichen Aethyläther.

Der Apparat besteht aus der Natterer'schen Flasche (*A*), wie dieselbe zur Herstellung flüssiger Kohlensäure dient; dieselbe befindet sich in einem mit Wasser theilweise gefüllten Blechgefäße *B*. *D* ist ein kleines Manometer, welches in Wasser-Millimetern den Druck anzeigt, unter welchem der Aetherdampf zur Schnittbrenner-Oeffnung herausdiffundirt.

Bringt man nun das Wasser im Gefäße *B* zum Sieden, so wird der Druck im Innern des eisernen Gefäßes (nach Regnault's Bestimmungen) 4950.81 Millim. betragen und, ist nur Aether genug vor-