

**6. E. Baumann: Ueber die Bildung des Schwefelharnstoffs aus Cyanamid und über die Verbindung desselben mit Chlorsilber.**

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institute zu Strassburg i. E.)

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

E. Mulder und Roorda Smit<sup>1)</sup> machten kürzlich die Mittheilung, dass es Ihnen nicht gelungen sei, Schwefelharnstoff aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff nach der von mir angegebenen Methode<sup>2)</sup> zu erhalten; da es danach schien, dass besondere Bedingungen für das Gelingen der Reaction nothwendig seien, die mir seiner Zeit als vollkommen glatt erschienen war, sah ich mich veranlasst, diese Versuche zu wiederholen und jene Bedingungen für die Addition des Schwefelwasserstoffs zu Cyanamid zu ermitteln.

Leitet man trocknen Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von ganz reinem Cyanamid in wasserfreiem Aether, so bleibt die Lösung zunächst klar; lässt man dieselbe, nachdem sie mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist — längeres Durchleiten von Schwefelwasserstoff ist überflüssig — bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich in den ersten Stunden kein Schwefelharnstoff ab, nach 1—2 Tagen beginnt die Ausscheidung, aber stets, indem die Flüssigkeit gleichzeitig schwach gelb gefärbt wird, und vermehrt sich dann bei längerem Stehen bis fast aller in der Flüssigkeit enthaltene Schwefelwasserstoff verbraucht ist. Bei diesem wie bei den folgenden Versuchen wurde der abgeschiedene Körper als Schwefelharnstoff erkannt: durch sein Verhalten gegen Silberlösung und Ammoniak, durch die Rhodanreaction, die er nach dem Erhitzen über den Schmelzpunkt gab, und die Bestimmung des Schmelzpunktes. Der aus der ätherischen Lösung von Cyanamid und Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelharnstoff war stets frei von Rhodanverbindungen.

Leitet man über trockenes geschmolzenes Cyanamid einen Strom von trockenem Schwefelwasserstoff und behandelt dasselbe nach einiger Zeit mit Aether, so bleibt ein grösserer oder kleinerer Theil ungelöst; dieser ist Schwefelharnstoff, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein erhalten wird.

Fügte man zu der ätherischen Lösung von Cyanamid eine Spur einer Säure zu und sättigte diese Lösung mit Schwefelwasserstoff, so setzte dieselbe nach 3tägigem Stehen noch keinen Schwefelharnstoff ab. Gab man dagegen zu der Cyanamidlösung eine Spur von Ammoniak, so erfolgte schon während des Durchleitens des Schwefelwasserstoffs Abscheidung von Schwefelharnstoff, die sich beim Stehen reichlich vermehrte. Somit ist für die Addition von Schwefelwasser-

<sup>1)</sup> Diese Berichte VII, S. 1634.

<sup>2)</sup> Diese Berichte VI, S. 1375.

stoff zu Cyanamid die Gegenwart einer geringen Menge Ammoniak von derselben Bedeutung, wie die Gegenwart gewisser Säuren für die Aufnahme der Elemente des Wassers bei der Bildung von Harnstoff aus Cyanamid.

E. Mulder und Roorda Smit hatten ihr Cyanamid aus Bromcyan dargestellt; das zu diesen, wie meinen früheren Versuchen verwendete Präparat war aus Chlorcyan gewonnen, der Versuch zeigte indessen, dass beide Präparate sich ganz gleich gegen Schwefelwasserstoff verhalten.

Bei den mitgetheilten Versuchen war das Cyanamid stets nur zum Theil und langsam in Schwefelharnstoff umgewandelt worden. Diese Umwandlung gelingt aber leicht und vollständig, wenn man eine concentrirte, wässrige Lösung des Cyanamids mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium vermischt und 1 Tag stehen lässt; die gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwindet dabei vollständig. Verdunstet man Letztere im Wasserbade zur Trockene, löst in Wasser, filtrirt und verdunstet wieder, so erhält man die dem verwendeten Cyanamid entsprechende Menge von Schwefelharnstoff. Dicyandiamid hat sich dabei nicht gebildet. Die Lösung dieses Schwefelharnstoffs gab eine geringe Rhodanreaction, welche ohne Zweifel von einer unbedeutenden Verunreinigung des Cyanamids durch eine Cyanverbindung, vermuthlich Cyanammonium, herrührte. Schwefelharnstoff geht auch bei längerem Erhitzen mit concentrirtem Ammoniak im Wasserbade nicht in Rhodanammonium über.

Ganz ebenso wie das reine Cyanamid verhalten sich natürlich die Metallverbindungen desselben gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, indem zunächst Cyanamid regenerirt wird, auf das dann die weitere Einwirkung des Schwefelwasserstoffs stattfindet. Zersetzt man trockenes Cyanamidsilber unter Aether und lässt die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung einige Tage stehen, so lässt sich in derselben sehr deutlich Schwefelharnstoff nachweisen. Versetzt man Cyanamidsilber mit überschüssigem, gelben Schwefelammonium und verdunstet nach eintägigem Stehen, so erhält man eine dem verwendeten Cyanamidsilber äquivalente Menge von Schwefelharnstoff.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch eines interessanten Verhaltens des Schwefelwasserstoffs gegen trockenes Cyanamidsilber Erwähnung thun, das zugleich einen schönen Versuch für die Demonstration der Affinität des Schwefelwasserstoffs zum Silber abgiebt. Leitet man Schwefelwasserstoff auf trockenes Cyanamidsilber in einer Reagiröhre, so schwärzt sich dasselbe momentan an der Oberfläche; die dabei entwickelte Wärme ist so stark, dass der Rest des Cyanamidsilbers sich unter Feuererscheinung und schwacher Verpuffung zersetzt.

Der Schwefelharnstoff ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit,

womit er mit Metallsalzen Doppelverbindungen giebt; einige derselben sind von Reynolds beschrieben worden; neben anderen erwähnte Volhard<sup>1)</sup> vor einiger Zeit einer Verbindung von Chlorsilber mit Schwefelharnstoff; Volhard machte die Beobachtung, dass Chlorsilber sich in mit Salzsäure angesäuerter Schwefelharnstofflösung auflöste; nach dem Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in feinen Krystallnadeln ab. Dieselbe besitzt einige bemerkenswerthe Eigenschaften, die der Mittheilung werth sein dürften.

Versetzt man mässig verdünnte Schwefelharnstofflösung mit Silbernitrat, so entsteht eine augenblicklich wieder verschwindende Trübung, fügt man dann zu der klaren Lösung überschüssige Salzsäure, so entsteht keine Fällung von Chlorsilber, sondern beim Stehen derselben scheiden sich die Krystallnadeln der Doppelverbindung ab. Dieselben sind frei von Krystallwasser; in heisser Salzsäure lösen sie sich ziemlich leicht auf, und diese Lösung kann gekocht werden, ohne dass Zersetzung eintritt. Bei Abwesenheit freier Salzsäure zersetzen sie sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelsilber. Trocken lässt sich die Verbindung bis 175<sup>o</sup> erhitzen, wobei sie zu einer klaren farblosen Flüssigkeit schmilzt, beim weiteren Erhitzen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Schwefelsilber. Durch starke Salpetersäure wird sie zersetzt unter Abscheidung von Chlorsilber.

Bestimmungen des Chlorsilbers ergaben 48.3 und 48.0 pCt. Die Verbindung  $(\text{CSN}_2\text{H}_4)^2 + \text{Ag Cl}$  verlangt 48.5 pCt. Ag Cl. Diese Zusammensetzung kommt auch der Verbindung zu und wird durch folgende Reactionen erwiesen. Uebergiesst man eine abgewogene Menge derselben mit Ammoniak und erwärmt, so wird alles Silber in Verbindung mit einem äquivalenten Theil Schwefel ( $\frac{1}{4}$ ) des Schwefelharnstoffs abgeschieden; das Filtrat davon giebt mit ammoniakalischer Silberlösung den Rest des Schwefels als Schwefelsilber ab, und in dem Filtrat von diesem Niederschlage kann nach dem Verdunsten Dicyandiamidin nachgewiesen werden, das durch Einwirkung der Säure auf das bei der Entschwefelung gebildete Dicyandiamid entstanden war.

Bekanntlich lösen auch Rhodanalkalien Chlorsilber auf unter Bildung von Doppelsalzen; dieselben sind gleichfalls löslich in Salzsäure und mit Rhodankalium versetzte Silberlösungen geben auf Zusatz von Salzsäure keine Niederschläge von Chlorsilber.

<sup>1)</sup> Journ. pr. Ch. N. F. 9, 14.