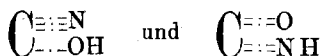


407. M. Nencki: Entgegnung.

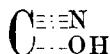
(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Meine letzten Bemerkungen ¹⁾ zur Frage über die Constitution der Guanamine und der Cyansäure haben bei Hrn. Claus ²⁾ Widerspruch gefunden. Nach ihm sind die Gründe, die ich für die Carbimidnatur der Cyansäure anführte, durchaus nichts beweisend. Ich habe hierauf Folgendes zu erwidern.

1) Für die Carbimidnatur der Cyansäure spricht ihr leichter Zerfall in CO_2 und NH_3 . Von den beiden isomeren Verbindungen:



ist von vornherein zu erwarten, dass das Carbimid, das schon aus CO und NH besteht leichter als die Hydroxylverbindung und unter allen Umständen in CO_2 und NH_3 zerfallen wird, namentlich also ohne Bildung anderer Nebenprodukte, die man als Cyankörper aufzufassen hätte. Dies ist nun bei der gewöhnlichen Cyansäure der Fall, deren Dampf z. B. in Wasser geleitet unter Aufbrausen glatt in CO_2 und NH_3 zerfällt. Dass die wahre Cyansäure



unter geeigneten Umständen in Kohlensäure und Ammoniak gespalten werden kann, habe ich nie bezweifelt. Ob diese Spaltung jedoch unter allen Umständen so glatt sein wird wie bei der gewöhnlichen Cyansäure ist mir nicht wahrscheinlich. Wenn Hr. Claus gesteht, dass der leichte Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak für die Carbimidnatur der Cyansäure an Mangel an Beweiskraft sich nicht übertreffen lässt, so ist mir dieses Geständniss für den Scharfsinn des Hrn. Claus sehr charakteristisch. Mit Recht haben übrigens lange vor mir andere Chemiker diesen Umstand als bezeichnend für die Carbimidnatur der Cyansäure hervorgehoben. So schreibt z. B. Kekulé (Lehrbuch der org. Chemie, Bd. 1, S. 345): „Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Diese Lösung zersetzt sich bald in kohlen-saures Ammoniak und in Harnstoff. Beide Zersetzungen zeigen, dass die Cyansäure ein Rest des kohlen-sauren Ammoniaks, das Imid der Kohlensäure ist.“

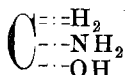
2) Hr. Claus sagt: „Die von Bassarow beobachtete Bildung von Formamid aus cyansaurem Kalium kann nicht als Beweismittel angezogen werden, da keine Analyse des so erhaltenen Formamids ausgeführt worden ist.“ In der betreffenden Notiz heisst es wörtlich ³⁾:

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1008.

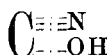
²⁾ Diese Berichte IX, S. 1165.

³⁾ Diese Berichte IV, S. 409.

„Bei der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam auf cyansaures Kalium, wobei von Zeit zu Zeit mit schwacher Salzsäure angesäuert wurde, bildet sich Formamid; letzteres wurde zwar nicht durch die Analyse, jedoch durch alle Eigenschaften constatirt.“ Ungeachtet der mir übrigens sehr unwahrscheinlichen Vermuthung des Hrn. Claus, dass der Körper von Bassarow die Zusammensetzung:

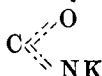


habe und durch Wasserstoffaddition aus der Formel

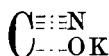


entstanden sei, werde ich doch auch in Zukunft die Ansicht beibehalten, dass aus cyansaurem Kalium durch nascirenden Wasserstoff Formamid entsteht.

3) Wenn Hr. Claus einsieht, dass die wahren Cyansäureverbindungen sehr leicht in die entsprechenden Carbimidkörper übergehen und auch damit einverstanden ist, dass das durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlore cyan entstehende Cyanamid Carbodimid ist, so entwaflnet er sich selbst; denn da wir wissen, dass solche Atomverschiebungen durch erhöhte Temperatur eingeleitet oder begünstigt werden, so muss er um so mehr zugeben, dass das in ähnlicher Reaction aus Cyankalium durch Sauerstoffaufnahme entstehende cyansaure Kalium, wie beim Schmelzen des Cyanalkalimetalls bei Luftzutritt oder mit leicht reducibaren Oxyden, die Structur



haben muss. In der That erhielt auch Hr. Bannow ¹⁾ vorzugsweise in Processen, welche bei niedriger Temperatur Kaliumcyanat liefern können, so beim Einleiten von Chlore cyan in starke wässrige Kalilauge, ein isomeres cyansaures Salz, welches von ihm als das wahre Kaliumcyanat



angesehen wird. — Hrn. Claus beliebt es jedoch diese Atomverschiebung nur in dem besonderen Augenblicke anzunehmen, wenn in dem cyansauren Kalium für das K eine Alkylgruppe eingeführt werden soll!

Auch die kürzlich von Hrn. Michler ²⁾ beobachtete Spaltung des Diphenylharnstoffs in Cyansäure und Diphenylamin lässt sich ungewungen nur durch die Annahme der Carbimidformel für die Cyan-

¹⁾ Diese Berichte IV, S. 254.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 715.

säure erklären. Hrn. Claus scheint aber auch dieser Umstand nichts zu beweisen.

Schliesslich will ich bemerken, dass mir die Fortsetzung dieser Discussion nutzlos erscheint und ich daher etwaige weitere Erörterungen nicht mehr berücksichtigen werde.

Bern, im October 1876.

408. J. H. Jäger: Ueber das Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer Reihe von Versuchen, die ich vergangenen Sommer über die Zersetzungen des Melams und verwandter Substanzen angestellt habe, unterwarf ich besonders die Produkte der Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf das Melam einer näheren Untersuchung. — Es ist ja bekannt, dass über die hierbei resultirenden Verbindungen noch keine völlige Uebereinstimmung herrscht. — Liebig (Ann. d. Ch. u. Ph. 10, Heft 1), der zuerst die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam studirte, erhielt einen Körper von fast indifferentem Verhalten, den er Ammelid nannte und seinen Analysen nach die Zusammensetzung $C_6 N_9 H_9 O_3$ gab. Knapp bestätigte die Bildung des Ammelids aus Melam und Schwefelsäure und erhielt dieselbe Verbindung auch aus Melam und Salpetersäure (Ann. d. Ch. u. Ph. 73, Heft 3). Anders Gerhardt; derselbe wiederholte diese Untersuchungen und zeigte, dass das entstehende Produkt die Zusammensetzung $C_3 N_4 H_4 O_2$ habe und identisch sei der Liebig'schen Melanurensäure, erhalten durch Erhitzen von Harnstoff. Zu denselben Resultaten ist in neuerer Zeit auch Gabriel (diese Ber. VIII. 1166) gekommen und wie es scheint auch Volhard (Journ. pr. Ch. [2] IV. 29). Trotzdem unternahm ich von Neuem, auf Veranlassung des Hrn. Nencki die Untersuchungen, geleitet durch den Gedanken, dass vielleicht die Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen verschieden auf Melam einwirken würde und daraus die abweichenden Resultate hervorgegangen wären.

Ich hielt mich zunächst möglichst an die Liebig'sche Vorschrift, brachte dazu in ein Kölbchen, in dem sich ein Thermometer befand, auf ein Theil trocknes, fein zerriebenes Melam sechs Theile reine conc. Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen beider Substanzen findet Erwärmung bis 120° statt; sehr bald sinkt aber die Temperatur wieder. Da sich das Melam nicht vollständig löste, brachte ich das Kölbchen auf ein Wasserbad und erwärmte. Die Temperatur stieg nie über 100° C.; das Melam löste sich aber vollständig. Nach einer halben Stunde Digestion filtrirte ich durch Asbest und fällte das Filtrat mit