

Diese Methode gestattet die Bestimmung von Natriumhyposulfit, Natriumsulfit und Sulfat nebeneinander. Man zersetzt die abgewogene Substanz mittelst Chlorwasserstoffsäure im Apparat, bestimmt das Schwefeldioxyd, welches dem Sulfit nebst Hyposulfit entspricht, filtrirt den im Kölbchen zurückgebliebenen Schwefel auf gewogenem Filter und fällt im Filtrate die Schwefelsäure als Baryumsulfat. Aus der Menge des Schwefels ergibt sich die des Hyposulfits resp. die des Sulfits.

Aachen, 25. April 1883.

215. Eug. Bamberger: Ueber Dicyandiamid (I).

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 27. April.)

Dem Dicyandiamid, welches durch Polymerisation aus dem Cyanamid entsteht, hat Baumann¹⁾ die Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \text{NH} \end{array} : \text{C} : \text{NH} \right\}$ gegeben, in welcher es als ein Guanidin erscheint, in welchem 2 Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Radikal Carbimid ($\text{C}::\text{NH}$)^{II} ersetzt sind. In neuester Zeit²⁾ erscheint neben dieser eine zweite Formel $\left\{ \text{NH} : \text{C} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \dots \text{CN} \end{array} \right\}$, welche der Auffassung Ausdruck giebt, dass das Dicyandiamid ein Guanidin ist, in welchem das Cyan die Stelle eines Amidwasserstoffes einnimmt. Ist letztere Formel richtig, so wären Versuche, welche man³⁾ unternommen hat, das unbekannte Cyansubstitut des Guanidins darzustellen, gegenstandslos. Da das vorliegende experimentelle Material in beiden Formeln einen gleich präzisen Ausdruck findet, so habe ich, um zwischen ihnen entscheiden zu können, den chemischen Charakter des Dicyandiamids genauer kennen zu lernen gesucht. Ich theile im Folgenden einen Theil meiner Versuche mit, obwohl dieselben zur Lösung der gestellten Frage nichts beitragen.

Das Dicyandiamid widersteht der zersetzenden Einwirkung des Wassers bei Temperaturen bis nahezu 150°; erhitzt man es aber in zugeschmolzenen Röhren 15—20 Stunden auf 160—170° mit etwa der 12fachen Wassermenge, so ist die ursprünglich neutrale Lösung stark

¹⁾ Diese Berichte 1874, 447.

²⁾ Inaug.-Diss. d. Verf., Berlin 1880. Beilstein, Lehrbuch d. organ. Chemie (1881), p. 712. Graham-Otto-Michaelis, Lehrbuch d. Chemie (1882), p. 915.

³⁾ Byk, Inaug.-Diss., Leipzig 1879.

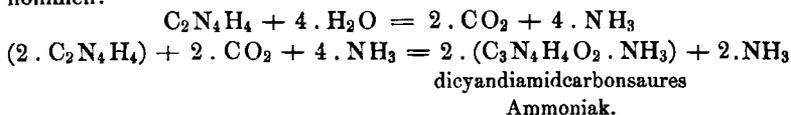
ammoniakalisch, die Röhrenwandungen sind mit einem undeutlich krystallinischen Pulver bekleidet, welches sich in Wasser nur spurenweis, in Alkalien leicht löst und in der Flüssigkeit findet man das Ammoniumsalz einer neuen Säure. Um dieselbe zu isoliren, filtrirt man den Röhreninhalt in verdünnte Essigsäure; es scheiden sich voluminöse, weisse Flocken aus, welche sich schnell absetzen und durch Dekantation leicht ausgewaschen werden können. Man löst sie in verdünntem Ammoniak, fällt abermals mit Essigsäure und wiederholt diese Operation noch einige Male. Sobald der Körper im Vacuum über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet ist, verliert er nicht mehr an Gewicht, selbst wenn man ihn bis nahezu zur dunklen Rothgluth erhitzt. Er hat die Zusammensetzung $C_3N_4H_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	28.12	28.25	28.34	28.1	28.48 pCt.
N	43.75	43.67	43.50	43.6	— »
H	3.13	3.42	3.04	3.35	3.39 »

Da seine Eigenschaften nur mangelhafte Kriterien der Reinheit sind, so wurde er noch aus dem krystallisirten Baryt- und Bleisalz¹⁾ durch Essigsäure resp. Schwefelwasserstoff abgeschieden und analysirt.

	Berechnet	Gefunden		
		I. aus Ba-Salz	II. aus Pb-Salz	
C	28.12	28.05	—	pCt.
N	43.75	43.6	43.90	»
H	3.13	3.31	—	»

Der Körper $C_3N_4H_4O_2$, welcher als Dicyandiamidcarbonsäure bezeichnet werden mag, enthält die Elemente eines Moleküls Kohlensäure mehr als Dicyandiamid; ein Theil des letzteren hat sich unter dem Einfluss des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak gespalten, ein anderer hat die gebildete Kohlensäure in sein Molekül aufgenommen:



Aus dieser Gleichung erklärt sich auch die Anwesenheit freien Ammoniaks nach Beendigung der Reaction; ein Theil desselben verdankt seine Entstehung der Dissociation des dicyandiamidcarbonsauren Ammons in Ammoniak und freie Säure; letztere ist die erwähnte krystallinische Kruste, welche sich in Alkalien löst.

	Berechnet	Gefunden
N	43.75	43.63 pCt.

¹⁾ Siehe später.

Die Säure $C_3N_4H_4O_2$ stellt ein amorphes, kreideähnliches Pulver dar, welches, ohne dass es sich verändert, bis zur Thermometergrenze erhitzt werden kann. Es schmilzt nicht; bei höherer Temperatur entweichen weisse Dämpfe, welche sich im kühleren Theil des Reagirrohres als krystallinisches Sublimat (Dicyandiamid?) ansetzen und es verflüchtigt sich Cyansäure. Als Rückstand hinterbleibt eine citronengelbe, mellonartige Masse, die erst bei sehr hoher Temperatur verschwindet.

Die Säure wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen, wohl aber — wenn auch nur in minimaler Menge — von siedendem Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten auf $60-70^{\circ}$ beinahe vollständig als schweres, wegen seiner Vertheilung oft nicht filtrirbares Pulver ausscheidet, welches man unter dem Mikroskop als ein Aggregat glänzender prismatischer Krystalle erkennt. Um sie besser krystallisirt zu erhalten, verwandelt man sie in das unten zu erwähnende Ammoniaksalz, welches beim Erwärmen oder auch schon beim Liegen an der Luft sein Ammoniak verliert und die Säure in der Form weisser Nadeln hinterlässt.

Durch Wasser wird sie bei einer Temperatur, welche nur wenige Grade über derjenigen ihrer Bildung liegt, in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt, so dass die angegebenen Grenzen $160-170^{\circ}$ genau einzuhalten sind; hat man bei Darstellung derselben zu hoch erhitzt, so braust die Lösung in Folge von Kohlensäureentwicklung auf, wenn man Essigsäure hinzufügt. Die Ausbeute ist schlecht, weil es auf subtile Beobachtung der Temperatur ankommt und ein Theil des Dicyandiamids gespalten wird; 15 g Dicyandiamid lieferten 1—1.5 g Säure.

Die Dicyandiamidcarbonsäure hat den Charakter einer Amidosäure und erinnert dadurch sowie durch Aussehen und Verhalten beim Erhitzen an die von Liebig beschriebenen Zersetzungsprodukte des Mellamins, Ammelins und Ammelids (Melanurensäure); sie löst sich leicht in fixen Alkalien und Ammoniak; Säuren fällen sie und lösen sie, im Ueberschuss zugesetzt, wieder auf; schwache Säuren (z. B. Essigsäure) vermögen sie nicht zu lösen.

Beim Erkalten ihrer kochenden ammoniakalischen Lösung schiessen dünne, glänzende Prismen an; war die Flüssigkeit concentrirt, so besteht sie zu einem Brei wolliger Nadelchen. Dies Salz verliert über Schwefelsäure oder an der Luft sein Ammoniak, so dass es nicht in analysirbaren Zustand gebracht werden konnte.

Das Barytsalz gewinnt man als seideglänzende, häufig büschelförmig gruppirte Prismen, wenn man die Säure in verdünntem, heissem Ammoniak löst, Chlorbaryum zusetzt, nach kurzem Sieden filtrirt und unter Luftabschluss schnell erkalten¹⁾ lässt. Ueber Schwefelsäure im

¹⁾ Die Lösung des Baryumsalzes zersetzt sich beim Kochen.

Vacuum getrocknet besitzt es die Zusammensetzung $C_3N_4H_3O_2Ba + H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Ba	32.08	31.85 pCt.
H ₂ O	8.43	8.6 »

Bei 120—130° verliert es sein Krystallwasser; eine Baryumbestimmung im entwässerten Salz ergab:

	Berechnet	Gefunden
Ba	35.03	34.89 pCt.

Das Salz eignet sich zum Nachweis der Säure, da es in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Fügt man zu einer schwach ammoniakalischen Lösung der Dicyandiamidcarbonsäure ammoniakalische Silberlösung, so scheiden sich weisse Flocken eines Silbersalzes aus, welches sich — obwohl im Vacuum und über Schwefelsäure getrocknet — dunkelbraun färbte. Sein Silbergehalt betrug 53.54 pCt., während die Formel $C_3N_4H_3AgO_2 + AgNO_3$ 53.33 pCt. verlangt.

Aus der siedenden Lösung des Baryumsalzes fällt Bleizucker ein schweres, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erkalten noch etwas vermehrt. Nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet ist, nimmt es beim Erhitzen auf 150° nicht mehr an Gewicht ab. Es ist ein Doppelsalz von dicyandiamidcarbonsaurem und essigsaurem Blei von der Formel $\frac{C_3N_4H_3O_2}{CH_3 \cdot CO_2} > Pb$.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Pb	52.67	52.72	52.60 pCt.
C	15.27	15.35	15.38 »
H	1.52	1.76	1.8 »
N	14.25	14.10	— »

Zink-, Quecksilber- und Cadmiumsalze geben weisse, amorphe Niederschläge, Kupfervitriol einen himmelblauen, Eisenoxydulsulfat einen graugrünen, Eisen- und Nickelchlorid weisse.

Auch Verbindungen der Dicyandiamidcarbonsäure mit Säuren sind unlösbar. Nimmt man sie in kochender Salzsäure auf, so schießen beim Erkalten weisse, durch einander gewachsene Nadeln eines salzsauren Salzes an, welches 21.32 pCt. Chlor enthält, während die Formel $C_3N_4H_4O_2, HCl$ 21.58 pCt. erfordert. — Die salpetersaure Lösung der Säure hinterlässt beim Verdunsten über Kalk glasglänzende, messbare Prismen.

Es gelingt nicht, die Dicyandiamidcarbonsäure durch Auflösen eines Moleküls Dicyandiamid in absolutem Alkohol, Eintragen von 1 Atom Natrium und Einleiten von Kohlensäure synthetisch darzu-

stellen; wohl aber mit Hilfe von Ammoniumcarbonat. Man braucht Dicyandiamid nur 6—8 Stunden mit einer Lösung desselben auf 120° bis 130° zu erwärmen und mit Essigsäure zu fällen, um die Säure sofort in analysenreinem Zustand zu erhalten. Die p. 2 unter III angeführte Stickstoffbestimmung wurde mit synthetisch gewonnenem Material ausgeführt. Die Ausbeute ist günstiger, weil die Temperatur niedriger ist und die additionelle Kohlensäure nicht vom Dicyandiamid selbst geliefert zu werden braucht. Man erhält 50 pCt. der Theorie, wird aber bei geeigneter Variation von Temperatur und Zeit gewiss noch mehr erhalten.

Ueber die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Dicyandiamid, welche je nach den Bedingungen des Versuchs verschieden verläuft, soll in nächster Zeit berichtet werden.

216. Edmund O. v. Lippmann: Ueber eine neue, im Rübensaft vorkommende Säure.

(Eingegangen am 28. April.)

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Inkrustationen, die sich bei der Verarbeitung unreifer oder zersetzter Rüben in den Verdampf-Apparaten abscheiden, habe ich bereits erwähnt, dass sich aus denselben mehrere krystallisirte, in Aether lösliche Säuren gewinnen lassen, deren annähernde Trennung sich durch fraktionirtes Ausziehen mit Aether, durch fraktionirte Krystallisation, durch Darstellung von Kalksalzen, sowie durch fraktionirtes Verdunsten der ätherischen Lösungen bewerkstelligen lässt, — vorausgesetzt dass man eine, den grossen Verlusten, mit denen die wiederholte Ausführung obiger Operationen verbunden ist, entsprechende Menge Material anwenden kann.

Nachdem ich aus solchen Niederschlägen bereits (neben Citronensäure) Aconitsäure, Tricarballoylsäure und Malonsäure dargestellt hatte, ist mir neuerdings die Isolirung noch einer anderen, in denselben enthaltenen Säure gelungen; bei der Behandlung des Gemisches der rohen Säure (erhalten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung der durch Neutralisation der Kalksalze mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren) mit kleinen, zur Auflösung der ganzen Menge unzureichenden Quantitäten Aether war dieselbe in die ersten Fraktionen übergegangen, die jedoch beim Abdunsten des Aethers nur einen dicken, sehr sauren Syrup lieferten, der auch nach wiederholter Reinigung keinen fassbaren Körper ergab und daher bei Seite gesetzt wurde. Nach etwa zweijährigem Stehen hatten sich aber in demselben schöne nadel förmige Krystalle gebildet, welche fast die ganze Masse erfüllten und