

Zweifel, dass die Bromide bei langem Stehen erstarren und sich dann als umkrystallisirbar erweisen werden. Erst dann wird man völlig reine Producte erhalten, deren Untersuchung volle Garantie für die wirkliche Zusammensetzung bietet.

Bei der nahezu völligen Gleichheit der Zusammensetzung bedarf es aber noch eines anderen Beweises, dass die Bromide auch aus den entsprechenden Kohlenwasserstoffen ohne Abspaltung von Kohlenstoff-Atomen entstanden sind. Dieser wird durch Reduction derselben zu den Kohlenwasserstoffen zu erhalten sein. — Bezügliche Versuche sollen nach den Herbstferien in Angriff genommen werden.

Allein auch schon jetzt zeigen die erhaltenen Resultate eine solche Uebereinstimmung mit der Theorie, dass an der Natur der erhaltenen Körper kaum gezweifelt werden kann.

Da nun in der That die Körper so viel Bromatome aufzunehmen scheinen, als sie Kohlenstoffatome enthalten, so darf angenommen werden, dass die Bromatome so geordnet sind, dass auf jedes Kohlenstoffatom nur eines derselben entfällt.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

469. Hugo Erdmann: Notiz über Darstellung und Eigenschaften des Kaliumcyanats.

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Jahre 1875 hat C. A. Bell¹⁾ zuerst empfohlen, die Methoden von Liebig²⁾ zur Darstellung von cyansaurem Kalium dadurch zu modificiren, dass man an Stelle des Braunsteins oder der Mennige Kaliumdichromat verwendet und die Oxydation des Blutlaugensalzes nicht in der Schmelzhitze, sondern bei niedriger Temperatur unter Luftzutritt ausführt.

Das Verfahren von Bell ist ausserordentlich bequem. Kleinere Mengen von Cyanat kann man sich auf diese Weise sehr rasch und leicht bereiten, und das ist besonders wichtig bei einem Präparat, welches so wenig haltbar ist wie das Kaliumcyanat, und aus diesem Grunde zu jedesmaligem Gebrauche neu dargestellt werden muss. Ich habe daher

¹⁾ Chichester A. Bell, Chem. News **32**, 99. — In dem deutschen Referat des Fittica'schen Jahresberichtes (Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie f. 1875, 238) ist der Verfasser dieser Abhandlung, C. A. Bell, nur mit seinem Vornamen Chichester bezeichnet worden und dieses Versehen ist dann auch in das Handbuch von Beilstein übergegangen (Handbuch d. organischen Chemie, erste Aufl., Bd. I., 689; zweite Aufl., Bd. I., 1000).

²⁾ Ann. d. Chem. **38**, 108; **41**, 289; Clemm, daselbst **66**, 382.

nach mehrfacher Prüfung die Bell'sche Cyanatdarstellung seinerzeit in meine Sammlung von Vorschriften für den praktischen Unterricht in präparativen Arbeiten¹⁾ aufgenommen.

Seitdem machte ich die Erfahrung, dass weniger geübte, namentlich langsam arbeitende Praktikanten nach meiner Vorschrift, die in den Händen ausgebildeter Chemiker durchaus befriedigende Resultate ergab, auffallend geringe Ausbeuten erzielten. Da das Gewicht des gewonnenen Kaliumcyanats mitunter kaum mehr als 10 pCt. vom angewendeten Ferrocyankalium betrug, ohne dass etwa ein Substanzverlust eingetreten oder sonst ein gröberer Fehler gemacht worden war, habe ich das Bell'sche Verfahren einer nochmaligen Prüfung unterzogen, um die Bedingungen für einen glatten Verlauf der Reaction möglichst genau festzustellen.

Mittlerweile ist in der »Pharmaceutischen Zeitung« ein anonymer Artikel erschienen, in welchem das in Rede stehende Verfahren zur Darstellung des cyansauren Kaliums ohne Litteraturangabe als eine »kaum bekannte Methode« aufs Neue empfohlen wird²⁾. Die dort gegebene Beschreibung des Verfahrens ist insofern lehrreich, als sie besonders deutlich zeigt, wie man nicht verfahren darf. Bell warnt in seiner Originalarbeit mit sehr gutem Grunde davor, zu grosse Mengen des Reactionsproductes auf einmal mit verdünntem Alkohol zu extrahiren und schreibt ausdrücklich vor, man dürfe die Einwirkung des heissen Spiritus jedesmal nur wenige Minuten andauern lassen; in der Pharmaceutischen Zeitung wird dagegen empfohlen, gleich $1\frac{3}{4}$ kg Masse mit ihrem »fünffachen Volumen 80 procentigen Alkohols« auszukochen. Ein derartiger Extractionsprocess dürfte mindestens eine Stunde in Anspruch nehmen und eine so lange andauernde Einwirkung des wasserhaltigen Lösungsmittels genügt, um das in der Extractionsmasse enthaltene Kaliumcyanat nahezu vollständig zu zersetzen. Denn da sich bei der Hydrolyse des cyansauren Kaliums kohlen-saures Kalium und Ammonium bilden, die ihrerseits auf das noch unveränderte Salz einwirken, so schreitet der Zersetzungsprocess nicht in arithmetischer, sondern in geometrischer Progression vorwärts.

Nach der in der »Pharmaceutischen Zeitung« veröffentlichten Vorschrift wird man also überhaupt kein reines Cyanat erhalten. Gleichwohl schreibt der ungenannte Autor zum Schluss: »Auf diese Weise kann incl. der beträchtlichen Ausbeute, welche man durch Abdestilliren des Alkohols gewinnt, über ein halbes Kilo reines kohlen-säurefreies, schneeweisses Kaliumcyanat dargestellt werden.«

¹⁾ Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate (Bechhold, Frankfurt 1891).

²⁾ Darstellung des cyansauren Kalis, Pharm. Ztg. 1893, 37, 292.

Derartige Angaben zeigen, dass der Verfasser selber niemals Cyanat nach dem in Rede stehenden Verfahren bereitet hat: er schöpft vielmehr seine Kenntnisse aus einer in diesen Berichten veröffentlichten Notiz von Gattermann¹⁾. Während er diese Quelle im Uebrigen wörtlich benutzte, hat ihn der etwas gewagte Schlussatz von Gattermann: »Die beschriebene Methode . . . gestattet, in kurzer Zeit grosse Quantitäten des Kaliumcyanats in vollkommen reinem Zustande zu gewinnen« verleitet, die ganze von Gattermann offenbar nur mit sehr kleinen Substanzmengen erprobte Vorschrift in den 10fachen Maassstab zu übertragen, was hier nicht ohne Weiteres angeht.

So gelingt es z. B. ziemlich leicht, 100 g Ferrocyankalium zu entwässern; aber ein ganzes Kilogramm dieses Salzes durch »schwaches Erhitzen in einer eisernen Schale« ohne weitere Vorrichtungen so vollständig vom Krystallwasser zu befreien, wie es für den in Rede stehenden Process unbedingt erforderlich ist, stösst bereits auf Schwierigkeiten und ist jedenfalls recht zeitraubend. Anserdem enthalten aber die Gattermann'schen Angaben thatsächlich einige Ungenauigkeiten, die der Berichtigung bedürfen, zumal da sie uns der Gewährsmann der Pharmaceutischen Zeitung, dessen Mittheilungen schon weiter durch Excerpt verbreitet worden sind²⁾, nun in zehnfacher Vergrösserung vorführt.

Zunächst erreicht man, wenn man genau nach Gattermann's Angaben arbeitet, auch nicht annähernd die von ihm verzeichnete Ausbente von 45 pCt. des angewandten Ferrocyankaliums an Cyanat. Namentlich ist aber die Angabe von Gattermann nicht richtig, dass beim Verdampfen der alkoholischen Mutterlauge noch ein brauchbares Kaliumcyanat hinterbleibt. Wie aus den unten angeführten Versuchen hervorgeht, zersetzt sich selbst ganz reines Kaliumcyanat fast vollständig, wenn man seine Lösung in 80procentigem Alkohol zur Trockne eindampft.

Bell verwendete zur Extraction des Cyanats nicht reinen Spiritus, sondern machte die Erfahrung, dass »methylated spirit« diesem Zwecke am besten entspräche. Nach dem Wörterbuch von Ogilvie hat man unter »methylated spirit« einen mit 10 pCt. Holzgeist (wood naphta) versetzten (denaturirten) Weingeist zu verstehen. Solchen »methylated spirit« befreite Bell durch Kaliumcarbonat »von einem Theil seines Wassers«, bevor er ihn zur Extraction benutzte. Die genaue Zusammensetzung des Bell'schen Extractionsmittels ist also leider nicht zu ermitteln.

Gelegentlich meiner Arbeiten in der Naphtalinreihe habe ich den Methylalkohol als ein ausgezeichnetes Lösungs- und Krystallisations-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1223.

²⁾ Chem. Ztg. 1893, Repertorium 143.

mittel für viele organische Salze kennen gelernt¹⁾ und L o b r y d e Bruyn²⁾ hat an andern Beispielen nachgewiesen, dass Methylalkohol in seiner Lösungsfähigkeit zwischen Aethylalkohol und Wasser in der Mitte steht. Somit liess sich, auch abgesehen von der durch die Siedepunktserniedrigung veranlassten Verminderung der Zersetzungsfahr, von der Beimischung von Methylalkohol in der That ein Vortheil erwarten. Da aber die von Bell beobachtete günstige Wirkung auch durch andere Bestandtheile des rohen Holzgeistes, namentlich Aceton, veranlasst sein konnte, wurden zunächst einige Löslichkeitsbestimmungen mit reinem Kaliumcyanat vorgenommen, indem das Lösungsmittel je 10 Minuten mit überschüssigem Cyanat am Rückflusskühler gekocht und das ungelöste Salz gewogen wurde. Nach dem Filtriren wurde in kaltem Wasser auf 15° abgekühlt und die ausgeschiedene Krystallmasse nach 30 Minuten abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und ebenfalls gewogen. Als Lösungsmittel diente 80 proc. Alkohol³⁾ für sich oder mit 10 Volumprocenten Methylalkohol bezw. Aceton vermischt. Auf je 1 L Lösungsmittel berechnet, ergaben sich folgende Zahlen:

	Bei Siedehitze lösen sich	Beim Erkalten krystallisiren:
80 proc. Spiritus, rein	62 g	32 g
» » mit 10 % Methylalkohol	76 »	37 »
» » » 10 % Aceton	82 »	13 »

Beim Abdampfen der alkoholischen Mutterlaugen⁴⁾ auf dem Wasserbade entwickelten sich in jedem Falle bedeutende Mengen von Ammoniak und es hinterblieben weisse hygroskopische Massen, welche dem Gewichte nach ungefähr dem in Lösung gebliebenen Cyanat entsprachen, aber intensiv alkalisch reagirten und grösstentheils aus kohlensaurem Kalium bestanden. Die Gewinnung des gelösten Cyanats in fester Form ist also bei solchen spirituösen Laugen ebenso wenig ausführbar, wie bei den wässrigen Kaliumcyanatlösungen, welche man durch Oxydation von Cyankaliumlösung nach Volhard⁵⁾ erhält.

¹⁾ Vergl. Erdmann, Ann. d. Chem. 275, 185 und 205 ff.

²⁾ Zeitschr. für physik. Chem. 10, 782.

³⁾ Erhalten durch Verdünnen von 800 cem gewöhnlichem Alkohol von 96 pCt. auf 960 cem.

⁴⁾ Ueber die Verwerthung solcher cyanathaltiger Laugen siehe unten.

⁵⁾ Ann. d. Chem. 259, 377.

Da nach obigen Daten somit durch den Acetonzusatz zwar die Löslichkeit in der Siedehitze erheblich vermehrt wird, aber gleichzeitig die Löslichkeit in der Kälte unverhältnissmässig viel stärker zunimmt, blieb ich bei dem Methylalkoholzusatz stehen, welcher die reichlichsten Krystallisationen geliefert hatte. In der That liess sich dadurch die Ausbeute bei dem Bell'schen Verfahren beträchtlich steigern. Ich verfähre folgendermaassen:

Käufliches, nur ganz gröblich zerkleinertes Blutlaugensalz wird in geräumigen Schalen oder Pfannen von Eisen oder Nickel in dünner Schicht ausgebreitet und auf Volhard'schen Gasöfen¹⁾ bei kleinen Flammen solange erhitzt, bis die Krystalle durch und durch verwittert sind, so dass man beim Durchbrechen der Krystalle keinen Kern von unverändertem gelben Salz mehr bemerkt. Dann erst wird das Salz noch warm zu feinem Pulver zerrieben, wieder auf den heissen Metallflächen ausgebreitet und noch einige Stunden bei gleichmässiger Temperatur getrocknet.

200 g von dem so erhaltenen absolut wasserfreien Ferrocyankalium — es ist durchaus unerlässlich, sich durch Erhitzen einer Probe im Reagirrohr davon zu überzeugen, dass das Präparat keine Spur von Wasser mehr enthält, da das bereits vollkommen verwitterte, farblose Salz noch einen Rest von Wasser sehr fest hält²⁾ — werden mit 150 g geschmolzenem Kaliumdichromat in warmem Zustande innig verrieben und dann die Oxydation in einer geräumigen Schale von Eisen oder Nickel in der bekannten Weise vollzogen, wobei sich kein Ammoniak entwickeln darf (Wassergehalt der Materialien). Das schwarze Reactionsproduct wird noch warm zerrieben und in einem siedenden Wasserbade 10 Minuten lang unter tüchtigem Umschütteln mit einem Gemisch von 900 ccm 80procentigem Alkohol und 100 ccm Methylalkohol gekocht. Man dekantirt die klare Lösung durch ein Faltenfilter in ein in Eis stehendes grosses Becherglas und kühlt auch den schwarzen Extractionsrückstand sofort durch Einstellen des Kolbens in Eiswasser ab. Indem man die von dem auskrystallisirenden schweren Cyanat abgegossene Mutterlauge immer sofort wieder auf die schwarze Masse zurückgiebt, erschöpft man diese bei der vierten oder fünften Extraction. Die verschiedenen Portionen Cyanat werden auf einem und demselben Filter abgesaugt, mit Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Man gewinnt so etwa 65 g reines, trocknes, nur ganz schwach alkalisch reagirendes Kaliumcyanat, eine Ausbeute die man nach meinen Erfahrungen durch Extraction

¹⁾ Volhard, Journ. für prakt. Chem. [2] 9, 18 Anmerkung; Ann. d. Chem. 198, 330, Anmerkung 2. — Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate S. 66.

²⁾ Vergl. Gmelin, Handbuch d. Chem. IV. Aufl. 4, 367.

bloss mit wässrigem Spiritus nie erreicht. Mit seinem »methylated spirit« von leider nicht bekanntem Wassergehalt will Bell allerdings noch etwas mehr erhalten haben (42 pCt. vom Gewicht des angewendeten Ferrocyankaliums).

Ein Abdestilliren des Alkohols von der ohnehin stets schon nach Ammoniak riechenden Endmutterlauge würde, wie aus den oben mitgetheilten Beobachtungen hervorgeht, die völlige Zersetzung des darin noch in ziemlich erheblicher Menge gelösten Cyanats zur Folge haben. Dagegen lässt sich diese Lauge leicht auf Harnstoff verarbeiten, indem man ihr ohne Verzug eine Lösung von 70 g Ammoniumsulfat in 100 ccm heissem Wasser unter Umschütteln zufügt. Destillirt man dann den Spiritus ab, verdampft den Rückstand zur Trockne und extrahirt mit 96 procentigem Alkohol, so geht eine beträchtliche Menge Harnstoff in Lösung. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Amylalkohol gewinnt man das Carbamid ganz rein.¹⁾

Ausser der völligen Trockenheit der Ausgangsmaterialien und der Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist grosse Schnelligkeit des Operirens bei dem Process der Extraction die wesentlichste Bedingung für die Erzielung einer guten Ausbeute an Kaliumcyanat. Es wird sich daher nicht empfehlen, diese Operation in grösserem Maassstabe vorzunehmen als hier angegeben.

470. Victor Meyer und Walther Riddle: Ueber die Schmelzpunkte anorganischer Salze.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Bei der im Nachfolgenden mitgetheilten Untersuchung interessirte uns einerseits das Auffinden einer guten und bequemen Methode, welche erlaubt, die Schmelzpunkte von Substanzen, die sich erst bei Glühhitze verflüchtigen, leicht und sicher zu bestimmen, andererseits leitete uns der Wunsch, die Schmelzpunkte der bekanntesten anorganischen Salze, über welche es bisher fast ganz an zuverlässigen Angaben fehlt, kennen zu lernen. Wir wünschten ferner zu erfahren, wie das Verhältniss der relativen Schmelzbarkeit von Körpern wie:

Chlornatrium	Bromnatrium	Jodnatrium;
Chlorkalium	Bromkalium	Jodkalium;
Natriumsulfat	Kaliumsulfat;	
Natriumcarbonat	Kaliumcarbonat etc.	

sich gestalte.

¹⁾ Bezüglich der Reinigung des Harnstoffs von etwa noch anhaftenden Ammoniaksalzen vgl. auch Volhard, Ann. d. Chem. 259, 379.