

$C_8H_7O_4N_2 + 2H_2O$. Ber. C 42.5, H 2.6, N 12.4.

Gef. » 42.6, » 2.4, » 12.7.

Die Cyananilsäure, $C_8H_7O_4N_2 + 2H_2O$ (über Phosphor-pentaoxyd getrocknet), besitzt kein gutes Krystallisationsvermögen; man bekommt aus Alkohol im besten Falle nur undeutliche, rosettenartige, braune Krystalle, welche keinen Schmelzpunkt besitzen und bei höherer Temperatur verkohlen. Sie ist eine starke Säure und zwar stärker als Essigsäure. Schweflige Säure ist nicht imstande, sie zum Dicyan-tetraoxy-benzol zu reduzieren. Sie ist ferner sehr schwer ver-seifbar. Erst bei Anwendung einer höchst konzentrierten Ätzkali-lösung (gleiche Teile Wasser und Ätzkali) setzt eine stärkere Am-moniak-Entwicklung beim Erwärmen ein. Die hierbei entstehende Säure konnte nicht isoliert werden.

Die Cyananilsäure besitzt noch schwachen Chihongeruch und ist mit Ausnahme von Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton in allen übrigen Solvenzien nur in geringen Mengen, aber stets mit Fluores-cenz, löslich.

Die Fluorescenz erscheint in Wasser gelbgrün, in Wasserstoff-superoxyd orange, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton und Chloroform grün, in Ammoniak ziegelrot, in Ätznatron, Ätzkali, Kalk- und Barytwasser rot, in konzentrierter Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure grün. Das Ammoniumsalz ist in konzentriertem Am-moniak wenig löslich und kann auf diese Weise als ein dunkelrotes, amorphes Pulver erhalten werden. Das Kaliumsalz ist in Wasser und Methylalkohol sehr leicht löslich. Das Silbersalz bildet einen in Wasser unlöslichen, braunen Niederschlag.

Von den Salzen zeigt das Ammoniumsalz die schönste Fluores-cenz.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, November 1911.

463. Fr. Fichter und Bernhard Becker: Über die Bildung von Harnstoff durch Erhitzen von Ammonium-carbaminat.

(Eingegangen am 14. November 1911.)

A. Basaroff¹⁾ hat gezeigt, daß Ammonium-carbaminat beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° unter Abspaltung von Wasser Harnstoff liefert; Léon Bourgeois²⁾ wiederholte diese Versuche und bestimmte die Ausbeuten, die indes bei den von ihm gewählten

¹⁾ J. pr. [2] 1, 283 [1870].

²⁾ Bl. [3] 17, 474 [1897].

Verhältnissen bescheiden ausfielen. Das Wesen der Reaktion ist durch die angeführten Arbeiten nicht aufgeklärt worden; wir haben es daher unternommen, durch systematische Versuche die besten Bedingungen zu ermitteln und den Verlauf der Wasserabspaltung zu untersuchen.

Das Ausgangsmaterial. Die Basaroffsche Methode zur Darstellung von Ammoniumcarbaminat durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in Alkohol gibt ein Produkt, das nur sehr schwer von den letzten Spuren Alkohol befreit werden kann. Gerade für den vorliegenden Zweck ist aber die Beimengung selbst von ganz geringen Mengen Alkohol verhängnisvoll. Schon Basaroff führt an, daß das Erhitzen von Ammoniumcarbaminat mit Alkohol keinen Harnstoff liefert, ja er benutzte die große Beständigkeit des Carbaminats bei Gegenwart von Alkohol zum Umkrystallisieren des Salzes im Druckrohr. Unsere ersten Vorversuche ergaben nun, daß selbst im Exsiccator anscheinend völlig getrocknetes Carbaminat gar keinen oder nur sehr wenig Harnstoff liefert, und die wechselnden, meist schlechten Ausbeuten von Bourgeois sind wohl ausschließlich dem Umstande zuzuschreiben, daß sein Carbaminat nicht völlig alkoholfrei war.

Das Ammoniumcarbaminat zu den folgenden Versuchen wurde darum durch Zusammenleiten von Kohlendioxyd und Ammoniak in einem geräumigen Glasrohr dargestellt: im Innern des weiten Rohres verläuft ein engeres, mit fließendem Wasser gekühltes, an dessen Wänden sich das Carbaminat in durchscheinenden harten Krusten ansetzt. Die Verwendung einer Messingröhre ist wegen der guten Kühlung sehr vorteilhaft, liefert jedoch ein durch Cupri-tetramminsalze bläulich gefärbtes Carbaminat; der Kupfergehalt beeinflusst die Harnstoff-Ausbeute nicht.

Die Zusammenstellung einiger Parallelversuche mit Basaroffschem (I) und mit alkoholfreiem (II) Ammoniumcarbaminat mag die hemmende Wirkung des Alkohols zeigen.

Tabelle I.

	Temperatur	Füllung	Versuchsdauer Stdn.	Ausbeute an Harnstoff g	Ausbeute in Prozenten an umgewandeltem Carbaminat
I	130°	2.19 g in 41.4 ccm	18	0.16	9.50
II	130°	3.19 » » 49.0 »	18	0.653	27.06
I	130°	3.935 » » 52.7 »	48	0.34	11.34
II	130°	3.29 » » 43.5 »	48	0.688	27.2

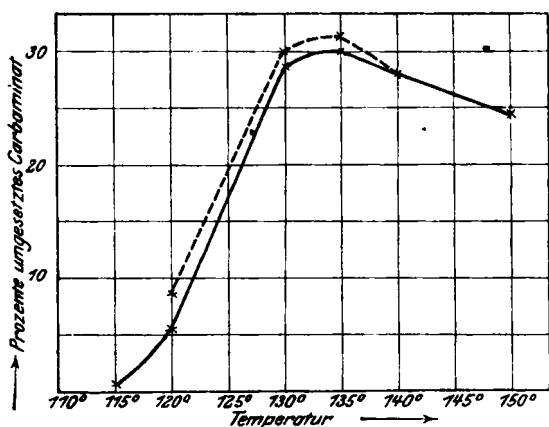
Die Apparatur. Statt der umständlichen und unsicheren Arbeit mit Glasröhren wurden die Hauptversuche in einer kleinen, 37 ccm fassenden Stahlbombe ausgeführt, die zum Schutz gegen den Angriff der reagierenden Mischung mit einem genau passenden Zinnrohr gefüttert, mit einer Zinnplatte verschlossen und dann mit einem Deckel- flansch verschraubt war, und die sowohl dem Druck als der chemischen Einwirkung vollkommen standhielt. Zur Konstanthaltung der Reaktionstemperatur diente ein Ölbad mit darin liegendem Heizkörper aus asbestumklöppeltem Nickeldraht, der durch Wechselstrom von 55 Volt erwärmt wurde. Die Aufarbeitung der einzelnen Versuche gestaltet sich höchst einfach. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Stahlrohrs in eine Schale gespült, auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden des Ammoniak-Geruches abgedampft, der Rückstand gewogen und ein aliquoter Teil davon in zweiprozentiger wäßriger Lösung nach Liebig mit Mercurinitrat titriert.

Der Einfluß der Temperatur. Basaroff und Bourgeois haben bei 130—140° gearbeitet, geben aber nicht an, ob auch andere Temperaturen erprobt wurden. Zwei Versuchsreihen mit je 4 g Ammoniumcarbaminat in 37 ccm mit 24-stündiger bzw. 48-stündiger Erhitzungsdauer bewiesen uns, daß in der Tat 135° das Temperatur-Optimum vorstellt.

Tabelle II.

Temperatur	Ausbeute an Harnstoff g	Ausbeute in Prozenten an umgesetztem Carbaminat
a) 24-stündige Erhitzung.		
115°	0.02	0.65
120°	0.16	5.20
130°	0.867	28.18
135°	0.925	30.07
140°	0.863	28.06
150°	0.747	24.28
b) 48-stündige Erhitzung.		
120°	0.32	8.75
130°	0.925	30.06
135°	0.96	31.20
140°	0.860	27.96

Die Ergebnisse sind in folgender Figur vereinigt, worin die ausgezogene Linie die 24-stündigen, die gestrichelte Linie die 48-stündigen Versuche darstellt.



Ausgezogene Linie: 24 Stdn. Erhitzungsdauer.
Gestrichelte Linie: 48 Stdn. Erhitzungsdauer.

Fig. 1.

Der Einfluß der Füllung des Rohres. Bei allen Versuchen wurde die Beobachtung gemacht, daß der Grad der Füllung des Druckrohres von Einfluß ist; das hatte auch schon Bourgeois bemerkt und darum vorgeschrieben, die Röhren möglichst voll zu packen. Mit der 37 ccm fassenden Stahlbombe haben wir eine Versuchsreihe mit zunehmenden Chargen durchgeführt mit folgendem Ergebnis.

Tabelle III.
Temperatur 135°.

Füllung Carbaminat g	Versuchsdauer Stdn.	Ausbeute an Harnstoff g	Ausbeute in Prozenten an umgesetztem Carbaminat
1.2	24	Spur	—
2	24	0.21	13.6
3	24	0.646	28.0
4	48	0.96	31.2
8	48	2.26	36.6
16	48	4.55	36.7
16	72	4.92	40.0
24	96	7.50	40.64

Die Ergebnisse sind in folgender Figur graphisch dargestellt durch die ausgezogene Kurve.

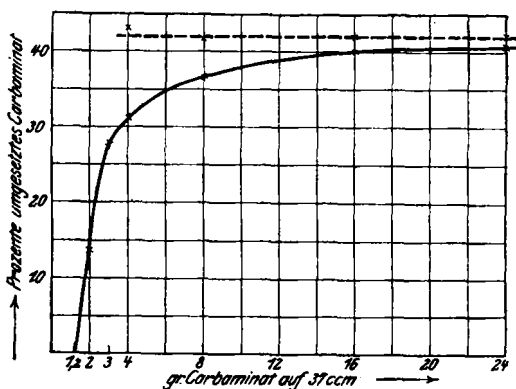


Fig. 2.

Wir gelangten also durch Steigerung der Charge zu einer bedeutend höheren Ausbeute, als bei allen bisherigen Versuchen; 7.50 g Harnstoff repräsentieren 31.5% vom Gewicht der angewandten 24 g Ammoniumcarbaminat.

Theorie der Bildung von Harnstoff beim Erhitzen von Ammonium-carbaminat.

Auf Grund des großen Einflusses der Rohrffüllung auf die Harnstoffausbeute scheint uns folgende Anschauung die Reaktion am besten zu erklären.

Ammoniumcarbaminat zerfällt bei Temperaturen über 115° in Wasser und Harnstoff, die zusammen ein chemisches Gleichgewicht bilden:



Ob dabei etwa Ammoniumcyanat eine Vermittlerrolle spielt im Sinne des Schemas:

$$\text{NH}_2.\text{COO}.\text{NH}_4 \rightleftharpoons \text{N}\equiv\text{C}-\text{O}.\text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_2.\text{CO}.\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O},$$

das ist für die nächsten Überlegungen gleichgültig, und wir können deshalb die Reaktion einstweilen auf Grund des einfachen Schemas diskutieren.

Bekanntlich dissoziiert Ammoniumcarbaminat sehr leicht und ist unter gewöhnlichem Druck schon bei 60° vollkommen zerfallen in NH_3 und CO_2 . Aber die Zerfallsprodukte kommen für die Harnstoffbildung nicht in Betracht, nur das unvergaste Ammoniumcarbaminat kann reagieren; deshalb geht die Reaktion nur im Druckrohr vor sich.

Auch im Druckrohr vergast natürlich ein Teil des Ammoniumcarbaminats; jeder Temperatur entspricht ein ganz bestimmter Dissoziationsdruck. Die von A. Naumann¹⁾ und zahlreichen anderen Forschern angenommene Dissoziationsdruck-Kurve setzt sich über 60° in immer steilerem Anstieg fort. Wir haben in einem kleinen, ungleichschenkligen Manometer, in dessen kürzerem, oben erweiterten Teil einige Gramm Ammoniumcarbaminat eingeschmolzen waren, während der capillare, mit Millimeterteilung versehene U-förmige Teil Quecksilber und im längeren Schenkel Luft eingeschlossen enthielt, und der Stand der Sperrflüssigkeit in beiden Schenkeln während des Versuches am Kathetometer abgelesen werden konnte, die Dissoziationsdrucke bei den für uns in Betracht fallenden Temperaturen bestimmt. Das Manometer wurde im Dampf einer geeigneten Flüssigkeit erhitzt und gab

bei 130°	36.6, 36.9 Atm.,
» 133°	41 Atm.,

also in jener Gegend ein rasches Anwachsen des Druckes mit zunehmender Temperatur (über 4 Atm. für 3°). Van 't Hoff²⁾ hat beim Versuche, die kritische Temperatur des Ammoniumcarbaminats zu bestimmen, die Temperatur bis 230° gesteigert und dabei stets infolge des gewaltigen Druckes seine Röhren durch Explosion verloren, ohne die gehoffte kritische Erscheinung erzielt zu haben.

Ein Teil des im Rohre eingeschlossenen Carbaminats wird nun jedesmal bei der Erhitzung in Dampf verwandelt, bis der konstante Dissoziationsdruck erreicht ist. Bei geringer Füllung des Rohres wird natürlich relativ mehr Ammoniumcarbaminat vergast als bei starker Füllung, und da die Reaktion ausschließlich im unvergastem Ammoniumcarbaminat verläuft, das sich nach und nach verflüssigt, so kann die Ausbeute gesteigert werden durch stärkere Füllung des Rohres. Mit der Füllung von 24 g auf 37 ccm ist aber die Grenze augenscheinlich erreicht.

Der schädliche Einfluß einer zu hohen Temperatur erklärt sich dadurch, daß ein um so größerer Anteil des Carbaminats vergast werden muß, um den rasch wachsenden Dissoziationsdruck herzustellen, und daß dadurch die reaktionsfähige undissoziierte Menge abnimmt.

Berechnet man die Ausbeuten auf das vorhandene unvergaste Carbaminat, so ergibt sich bei den Versuchen der Tabelle III eine sehr angenäherte Konstanz der Ausbeute, dargestellt durch die gestrichelte Kurve der Figur.

¹⁾ A. 160, 1 [1871].

²⁾ B. 18, 2039 [1885].

Tabelle IV.

a) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4$.		
1. Ammoniumcarbaminat (96 Stdn.)	40.6 %	umgesetztes Carbaminat
2. $\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (48 »)	39.8 »	unzersetzter Harnstoff
b) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$.		
1. $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (30 Stdn.)	12.0 %	umgesetztes Carbaminat
2. käufli. Ammoniumcarbonat (72 »)	15.5 »	» »
$\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4, 2\text{NH}_4\text{.HCO}_3^1)$		
entsprechend		
$2\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$		
3. $\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	14.7 »	unzersetzter Harnstoff
c) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.		
1. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$ (72 Stdn.)	6.8 %	umgesetztes Carbaminat
2. $\text{NH}_4\text{.HCO}_3$ (72 »)	7.03 »	» »
entsprechend		
$\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$		
3. $\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	7.9 »	unzersetzter Harnstoff
d) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.		
$\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	4.01 %	unzersetzter Harnstoff
e) Mischungsverhältnis $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.		
$\text{NH}_2\text{.CO.NH}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (48 Stdn.)	2.0 %	unzersetzter Harnstoff

Die Reaktion verläuft nicht nur in einem Sinne, sondern es handelt sich um ein wirkliches Gleichgewicht, das von der Gegenseite her ebensogut erreicht werden kann. Das beweisen Versuche über die Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen mit Wasser. Im Zusammenhang mit diesen stellten wir aber auch Versuche an über die Bildung von Harnstoff aus Ammoniumcarbonat, Ammoniumbicarbonat und käuflichem Ammoniumcarbonat von der Zusammensetzung $\text{NH}_2\text{.COO.NH}_4, 2\text{NH}_4\text{.HCO}_3$, und diese führen uns zu dem Schlusse, daß von allen Verbindungen des Ammoniaks mit der Kohlensäure nur das Ammoniumcarbaminat im Druckrohr bei 135° beständig ist, und daß man aus jeder Mischung der Molekelarten $\text{NH}_3, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

¹⁾ Analysiert nach J. H. Fenton, B. 11, 2146 [1878]; 19 Ref., 204 [1886]. L. Bourgeois erzielte mit käuflichem Ammoniumcarbonat eine Maximalausbeute von 9.5 % vom Gewicht der angewandten Substanz, die oben angegebene beträgt 9.8 %. Bei diesem Präparat fiel eben die hemmende Wirkung des Alkohols weg, welche die übrigen Zahlen von Bourgeois entstellt.

und $\text{NH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, gleichgültig, ob man von Ammoniumsalzen oder von Gemengen von Harnstoff und Wasser ausgeht, bei 135° nach genügend langem Erhitzen stets einen Gleichgewichtszustand erzielt, der nur abhängig ist von dem Verhältnis von Ammoniumcarbaminat und Wasser in der ursprünglichen Mischung. Die Tabelle IV vereinigt die verschiedenen Versuche der Harnstoffbildung und Harnstoffzersetzung, alle erzielt bei 135° und möglichst gleicher Füllung des Druckrohres; die Versuchsdauer ist nicht durchweg dieselbe, und das bedingt ein gewisses Schwanken der Werte. Beim Ammoniumbicarbonat und beim käuflichen Ammoniumcarbonat sind die Ausbeuten besser als bei den entsprechenden Mischungen mit dem Verhältnis $\text{NH}_3 : \text{CO}_2 = 2 : 1$, offenbar weil infolge des erhöhten Kohlendioxid-Druckes die Dissoziation des Carbaminats zurückgedrängt wird¹⁾.

Bei der Zersetzung von Harnstoff durch Erhitzen im Rohr mit Wasser konnten wir, wenn nur sehr kurze Zeit und nur auf 115° erwärmt war, Cyanat qualitativ nachweisen. In einem vollkommen parallel geführten, gleich hoch und gleich lange erhitzten Versuch mit Ammoniumcarbaminat hatte sich wohl Harnstoff gebildet, aber Cyanat war nicht nachzuweisen. Bei Temperaturen über 115° und bei längerem Erhitzen war auch bei der Harnstoffzersetzung kein Cyanat mehr aufzufinden. Ob Ammoniumcyanat nur bei der Harnstoffzersetzung als Zwischenprodukt auftritt, oder ob es bei allen Versuchen ein allerdings sehr rasch durchlaufenes und unbeständiges Zwischenglied darstellt, läßt sich auf Grund des vorliegenden Materials nicht entscheiden²⁾.

Basel, Anorgan. Abteil. d. Chem. Anstalt, Oktober 1911.

¹⁾ Man beobachtet bei Versuchen mit bicarbonathaltigen Mischungen nach dem Erkalten Druck im Rohr vom frei gewordenen Kohlendioxyd, während Ammoniumcarbaminat nach dem Erkalten keinen Druck aufweist.

²⁾ Vergl. auch C. E. Fawsitt, Ph. Ch. 41, 601 [1902]; R. Escales, Ch. Z. 35, 595 [1911].