

Über die Amide der Kohlensäure im weitesten Sinne des Wortes

von

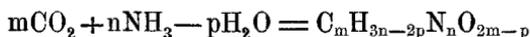
F. Emich.

(Mit 1 Tabelle.)

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. techn. Hochschule in Graz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. April 1888.)

Als „Amide der Kohlensäure“ haben Lossen und Schieferdecker¹ Körper bezeichnet, „deren Bildung man als eine Vereinigung von Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt auffassen kann, und die thatsächlich durch Wasseraufnahme in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden können.“ Allgemein wird ihnen daher die Formel



zukommen.

Unter den Producten der Einwirkung von Kohlendioxyd (eventuell Kohlenstoffoxychlorid oder Kohlensäureestern) auf Ammoniak (eventuell Natriumamid) sind

Carbaminsäure.....	CH_3NO_2 ,
Harnstoff	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$,
Cyanamid.....	CH_2N_2 ,
Guanidin	CH_5N_3 ,
Cyanursäure	$\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ und
Melanurensäure	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$

¹ Lossen und Schieferdecker, Annalen d. Ch. 166, 314.

$mCO_2 + nNH_3 - pH_2O$

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$CO_2 + NH_3 =$ CH_3NO_2 Carbaminsäure	$CO_2 + 2NH_3 - H_2O =$ CH_3N_2O Harnstoff	$CO_2 + 2NH_3 - 2H_2O =$ $C_2H_5N_3$ Cyanamid	$CO_2 + 3NH_3 - 2H_2O =$ CH_2N_5 Guamidin	$3CO_2 + 4NH_3 - 4H_2O =$ $C_3H_4N_4O_2$ Melanurinsäure	$3CO_2 + 5NH_3 - 3H_2O =$ $C_3H_3N_5O_2$ Cyanurinsäure
$CH_3NO_2 - H_2O =$ CONH Cyanursäure 1	a) $2CH_3N_2O - 1H_2N =$ $C_2H_6N_4O_2$ Bisret 3	a) $2C_2H_5N_3 =$ $C_4H_{10}N_6$ Dicyandiamid 8	a) $C_2H_4N_4 + H_2O - H_2N =$ $C_2H_5N_5O$ Amidodicyandiamid 9	$C_3H_4N_4O_2 + 3NH_3 - 3H_2O =$ $C_3H_6N_6$ Melamin 17	$C_3H_3N_5O_2 + 3NH_3 - 3H_2O =$ $C_3H_6N_6$ Melamin 17
$xCONH =$ $C_2O_2xH_x$ Cyanamid 2	$2C_2H_4N_2O_2 + CO_2 - H_2O =$ $C_5H_8N_6O_6$ Carbonyldibisret 4	b) $C_2H_4N_4 + H_2O - H_2N =$ $C_2H_5N_5O$ Amidodicyandiamid 9	b) $C_3H_4N_4 + NH_3 =$ $C_3H_5N_5$ Biguanid 10	$C_3H_4N_4 + H_2O - NH_3 =$ $C_3H_5N_5O$ Ammelin 18	$C_3H_6N_6 + H_2O - NH_3 =$ $C_3H_5N_6O$ Ammelin 18
	b) $CH_3N_2O + CH_3N_2 - H_2N =$ $C_2H_6N_4O$ Dicyandiamid 5				
	e) $2CH_3N_2O + CO_2 - 1H_2O =$ $C_3H_6N_4O_2$ Carbonyldiharnstoff 6				
	d) $2CH_3N_2O + 2CH_3N_3 -$ $3NH_3 = C_5H_8N_7O_2$ Biuretacyanamid 7				
		a) $C_6H_8N_8 + 6H_2O - 3NH_3 =$ $2C_3H_8N_6O_3$ Cyanilsäure 18			
		b) $3C_2H_5N_3 - NH_3 =$ $2C_3H_8N_6$ Mellonwasserstoff 14			
		d) $CH_2N_2 + CO_2 =$ $C_2H_2N_4O_2$ Cyanamidkohlensäure 16			

- 1 Glühen der Alkaliharnstoffe.
- 2 Erwärmen der reinen Cyansaure auf 0°.
- 3 Erhitzen von Harnstoff.
- 4 Einwirkung von COCl₂ auf Bisret.
- 5 Zusammenschmelzen von Guanidincarboamat mit Harnstoff.
- 6 Einwirkung von COCl₂ auf Harnstoff.
- 7 Zusammenschmelzen von Guanidincarboamat mit Acetylharnstoff.
- 8, 11, 12 Erwärmen von Cyanamid.
- 9 Kochen von Dicyandiamid mit Barytwasser.
- 10 Erhitzen von Dicyandiamid mit ammoniakalischer Kupferlösung.
- 13 Kochen von Melon mit Salpetersäure.
- 14, 15 Kochen von Melon mit Kalilauge.
- 16 Einwirkung von CO₂ auf Natriumcyanamid.
- 17 Einwirkung von NH₃ auf Cyanurechlorid.
- 18 Kochen von Melamin mit Salpetersäure.

nachgewiesen worden,¹ wahrscheinlich entstehen übrigens bei diesen Processen noch viele andere Substanzen, welche man bisher zwar nicht direct aus CO_2 und NH_3 , jedoch aus jenen sechs Körpern durch Reactionen, die in dem Hinzukommen von CO_2 , NH_3 und H_2O oder deren Austritt bestehen, ableiten kann, die aber in Folge dessen auch noch als „Amide der Kohlensäure“ aufzufassen sind; die nebenstehende Übersicht lässt erkennen, welche Verbindungen und wie dieselben in der angedeuteten Weise indirect aus Kohlensäure und Ammoniak hervorgehen.

Diese Körper stehen bekanntlich in den engsten Beziehungen zu einander; zu viel Raum wäre erforderlich, wollte ich auch nur die wichtigsten derselben hier wiedergeben. Es soll bloss darauf hingewiesen werden, dass man z. B. aus Cyanamid ein beliebiges anderes „Amid der Kohlensäure“ durch wenige, einfache Umsetzungen darzustellen vermag, und gewiss gibt es hier noch manche Lücke auszufüllen, fehlt uns doch beispielsweise fast jede Kenntniss über die Reactionen des Biguanids.

Dass die sauerstofffreien Körper, wie Cyanamid und seine Polymeren, Melam und dessen Verwandte, sich auch aus Rhodan-ammonium, Schwefelharnstoff u. s. w. bilden, steht der Auffassung dieser Körper als „Amide der Kohlensäure“ nicht hindernd im Wege, wenn man die Analogie berücksichtigt, welche zwischen den Cyansäure- und den Thiocyansäureverbindungen besteht.

Zwei Körper, die offenbar auch hieher gehören, werden in der Zusammenstellung vermisst: das von P. Klason entdeckte Melem, welches man bisher nur aus Rhodansäure dargestellt hat,² und jene Diamidocyanursäure, die durch Einwirkung von Ammoniak auf polymeres Trichloracetonitril erhalten worden ist.³ Dass übrigens unter den beim Erhitzen von Cyanamid entstehenden Körpern jenes auch zu finden sein dürfte, ist sehr

¹ Worüber z. B. in Beilstein's Handbuch bei den betreffenden Körpern nachgesehen werden kann. Die Anführung aller Originalabhandlungen erscheint wohl unnöthig, besonders verweisen möchte ich nur auf Bouchardat, *Annalen d. Ch.* 154, 354 und Beilstein und Geuther, *Annalen* 108, 94.

² Klason, *J. f. pr. Ch.* (2), 33, 287.

³ Weddige, daselbst, S. 86.

wahrscheinlich. Dieses unterscheidet sich aber vom Ammelin „nur durch die Krystallform“, kann also chemisch wohl als identisch damit betrachtet werden, umso mehr, als polymeres Trichloracetonitril bei Einwirkung von Kaliumhydroxyd Cyanursäure gibt (die auch aus Ammelin beim Behandeln mit Salpetersäure entsteht ¹).

Ist damit also für die angeführten Körper das erste Lossen-Schieferdecker'sche Kennzeichen, die Bildung aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt, dargethan, so bleibt noch der Nachweis des zweiten: die Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraufnahme. Eine solche Zerlegung ist für folgende Substanzen bereits nachgewiesen:

Carbaminsäure: Bineau, Rose, Divers, Naumann;

Gmelin-Kraut, anorgan. Chemie, 6. Aufl., I., 2., S. 517.

Cyansäure: Wöhler, Gmelin's Handb., 4. Aufl., 4, 447.

Cyamelid: Liebig und Wöhler, Berzelius' Jahresbericht, 11, 86.

Harnstoff: Dumas, Gmelin's Handb. 4, 293.

Guanidin: Ossikowszky, Ber. d. d. chem. Gesellsch. 5, 668.

Hofmann, Ann. d. Ch. 139, 109.

Biguanid: Emich, Monatsh. f. Ch. 4, 414.

Cyanursäure: Liebig, Gmelin's Handb. 5, 145.

Carbonyldiharnstoff: E. Schmidt, J. f. pr. Ch. (2), 5, 41.

Melanurensäure: E. Bamberger, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, 16, 1075.

Carbonyldibiuret: E. Schmidt, J. f. pr. Ch. (2) 5, 50.

Um die Reaction noch an den übrigen Körpern auszuführen, ist die vorliegende Untersuchung angestellt worden. Diese sollte sich also erstrecken auf:

Cyanamid,
 Cyanamidokohlensäure,
 Biuret,
 Amidodicyansäure,
 Dicyandiamid,
 Dicyandiamidin,

¹ Weddige, l. c. p. 80.

Cyanilsäure,
Melamin,
Ammelin,
Biuretdicyanamid,
Melem,
Ammelid,
Cyamelursäure,
Melam,
Mellon und
Mellonwasserstoff.

Nicht berücksichtigt wurden davon: 1. Cyanamidokohlensäure, welche im freien Zustande nicht bekannt ist, sondern sich im Momente der Abscheidung in Cyanamid und Kohlensäure zerlegt, und 2. Cyanilsäure, die so leicht in Cyanursäure übergeht, dass ein gleiches chemisches Verhalten wohl ohne weiteres angenommen werden konnte. Bei den übrigen angeführten Körpern haben die Versuche in allen Fällen den Erwartungen entsprochen.

Methoden.

Anfangs wurde versucht, die Spaltung im zugeschmolzenen Rohre unter Einwirkung von 50procentiger Schwefelsäure durchzuführen, doch erfordern manche unserer Substanzen zur vollständigen Zerlegung hiebei eine Temperatur, bei der das Glas schon stark angegriffen wird; wenn die Röhren ein mehrstündiges Erhitzen auf etwa 200° C. auch ganz gut vertragen, so springen sie doch fast ausnahmslos beim zweiten oder dritten Zuschmelzen, das nicht umgangen werden kann, wenn man sich überzeugen will, ob die Reaction beendet sei.

Bald erkannte ich, dass die Zersetzung am leichtesten durch Erhitzen mit Schwefelsäure im offenen Kolben bewirkt wird. Es wurden daher von den zu untersuchenden Körpern Proben von etwa 0.2g unter Beobachtung der bei den Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmungen üblichen Vorsichtsmassregeln mit mässig verdünnter Schwefelsäure ohne jeden weiteren Zusatz abgedampft, die Temperatur dann noch längere Zeit in der Nähe des Siedepunktes der concentrirten Säure erhalten und endlich die

Ammoniakbestimmung durch Kochen mit concentrirter Natronlauge, Vorlegen von titrirter Salzsäure u. s. w., ausgeführt.

In einigen Fällen wurde auch eine Kohlensäurebestimmung mit der Ammoniakermittlung verbunden. Dann war die Anordnung des Apparates die folgende: Aus dem Zersetzungskölbchen gelangte der Gasstrom zunächst in ein leeres Waschfläschchen zur Condensation eines Theiles des zuerst übergehenden Wassers, dann folgte ein mit feuchten Bimssteinstücken gefülltes U-Röhrchen zur Aufnahme mitgerissener Schwefelsäuretröpfchen, weiters ein langes Chlorecalciumrohr, ein mit Kupfervitriol-Bimsstein gefülltes Rohr, ein Kaliapparat und ein langes Natronkalkrohr.

Die Zersetzung beginnt meist erst, wenn der grösste Theil des Wassers abdestillirt ist, und sie vollzieht sich dann ziemlich gleichmässig in der Weise, dass nie eine wesentliche Bräunung eintritt, wie es bei einer glatten Zerlegung in Kohlensäure und Ammoniak der Fall sein muss. Eine mässige Gelbfärbung war wohl meist zu beobachten, doch wurde dieselbe unzweifelhaft durch Spuren von Verunreinigungen herbeigeführt. Wenn die Temperatur den Siedepunkt der concentrirten Schwefelsäure erreicht hat, so entfärbt sich die Flüssigkeit bald vollständig, und die Zersetzung ist zu Ende. Dass bei den Kohlensäurebestimmungen nach dem Aufhören der Gasentwicklung ein kohlenstofffreier Luftstrom durch den Apparat geleitet wurde, ist selbstverständlich. In der Regel war ein solcher Versuch in $1\frac{1}{2}$ bis $2\frac{1}{2}$ Stunden beendet.

Die verdünnte Säure habe ich angewendet, um eine stürmische Zersetzung, wie sie z. B. bei Cyanamid eintreten würde, unter allen Umständen zu vermeiden. (Es liegt mir aber natürlich ferne, damit zu den vielen Vorschlägen für die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung noch einen neuen hinzufügen zu wollen.)

Wenn die Reaction übrigens nur eine Zersetzung unter Aufnahme der Bestandtheile des Wassers war, so musste ihr Eintreten nicht gerade an die Anwendung der Schwefelsäure gebunden sein. Diese ist vielmehr nur das bequemste Reagens zur Erreichung des gewünschten Zweckes, wenn die Spaltungsproducte quantitativ bestimmt werden sollen. Ein unten ange-

fürher Versuch zeigt auch, dass sich Phosphorsäure eben so gut anwenden lässt (s. Biuret).

Auch Ätzalkalien eignen sich zur Durchführung der in Rede stehenden Reaction. Dampft man einen der oben erwähnten Körper mit starker Lauge ab und erhitzt, bis der Rückstand zum Glühen kommt, so entweicht Ammoniak in Strömen; wird dann die Schmelze mit heissem Wasser aufgenommen, so ist der gesammte Kohlenstoff der Substanz in Kohlensäure verwandelt.

Um in diesem Falle eine quantitative Bestimmung des einen Zersetzungsproductes wenigstens, der Kohlensäure, ausführen zu können, habe ich das Erhitzen mit der Lauge in einem etwa 50 cm^3 fassenden Silberkölbchen vorgenommen. In demselben wurde die Substanz (etwa 0.2 g) mit 5 oder 10 cm^3 fast gesättigter Natronlösung eingedampft, wobei der Kolben schief stand, und die Mündung durch ein Platintiegelchen bedeckt war. Das Erhitzen geschah zuerst über einem kleinen Flämmchen (die Flüssigkeit steigt sonst nicht selten über), später wurde, wie schon angedeutet, die Temperatur nach und nach bis zum Glühen des Kolbenbauches gesteigert. Nach dem Erkalten löste man den Inhalt in Wasser und fällte die heisse Flüssigkeit mit Chlorbaryum. Mehrmals wurde zwar auch versucht, die Kohlensäurebestimmung durch Austreiben mit verdünnter Salzsäure unter Anwendung des Silberkolbens als Zersetzungsgefäß zu bewerkstelligen (wobei eine Aufnahme von Kohlensäure aus der Luft nicht möglich gewesen wäre), aber technische Schwierigkeiten veranlassten mich bald, auf diese (genaueste) Methode Verzicht zu leisten, und die Kohlensäureermittlung wie angegeben auszuführen. Übrigens geschah hiebei das Abfiltriren des Baryumcarbonats möglichst rasch (mit der Pumpe) und so, dass die Kohlensäure der Luft nur wenig mit dem Niederschlag in Berührung kam. Es war nämlich auf den das Filter enthaltenden Trichter noch ein zweiter luftdicht aufgesetzt, durch dessen Rohr nur kohlenstofffreie Luft eintreten konnte. Trotz dieser Vorsichtsmassregel war ein Fehler von 6 bis 10 mg Kohlensäure nicht zu vermeiden. Dass ich die in der Lauge ursprünglich enthaltene Kohlensäure vorher bestimmt und in Abzug gebracht habe, braucht kaum erwähnt zu werden.

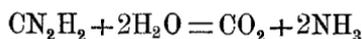
Auch durch Wasser allein lässt sich bei genügend hoher Temperatur die vollständige Zersetzung in Kohlensäure und Ammoniak bewirken.

Es versteht sich von selbst, dass bei diesen Einwirkungen vor dem Eintreten der Endreaction manche andere Körper gebildet werden, wie Harnstoff aus Cyanamid, Cyanursäure aus Ammelin u. s. w., aber schliesslich tritt doch immer der gesammte Kohlenstoff der Verbindung als Kohlendioxyd, der gesammte Stickstoff als Ammoniak auf.

Versuche.

1. Cyanamid.

Als Producte, welche durch Einwirkung von Säuren auf Cyanamid entstehen, werden Harnstoff und Melanurensäure (nebst Ammoniak), also wieder „Amide der Kohlensäure“, angegeben. In Folge dessen erschien eine glatte Spaltung gemäss der Gleichung



wahrscheinlich.

1. Zur Darstellung eines möglichst reinen Präparates zersetzte ich nach Drechsel Cyanamidsilber mit einer nicht ausreichenden Menge verdünnter Salzsäure. Von dem Filtrate des Chlorsilbers wurde ein Theil (20 cm^3) am Wasserbade bei ganz gelinder Wärme in einer gewogenen Platinschale abgedampft, ein anderer (ebenfalls 20 cm^3), mit Schwefelsäure versetzt, wie oben angegeben gekocht. Der Rückstand in der Schale wog 0·0981 g; daraus würden sich berechnen

	CO_2	NH_3
	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$	$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
	0·1025 g	0·0795 g,
gefunden wurden	0·1254	0·0976 .

Dieses im ersten Augenblicke überraschende Ergebniss findet seine Erklärung in der Flüchtigkeit des Cyanamids¹; als die 0·0981 g noch mehrmals mit Wasser abgedampft wurden,

¹ Auf die Flüchtigkeit mit Ätherdampf hat Drechsel (J. pr. Ch. [2], 11, 301) aufmerksam gemacht; ich habe beobachtet, dass Cyanamid sogar bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum fortwährend an Gewicht verliert.

wogen die Rückstände der Reihe nach: 0·0757 *g*, 0·0500 *g*, 0·0300 *g*, hatten aber noch immer die so charakteristischen Eigenschaften des Cyanamids, waren nämlich in gelinder Wärme flüssig, erstarrten aber leicht im Exsiccator zur strahlig-krySTALLINISCHEN Masse, die in wenig kaltem Wasser klar löslich war. Auch gab der letzte Rückstand mit Silbernitrat und Ammoniak noch die mächtige gelbe Fällung. Nimmt man nach dem Angegebenen das Gewicht der in Reaction gegangenen Substanz zu 0·120 *g* an, so ergeben sich die folgenden berechneten Werthe:

$$\begin{array}{l} \text{CO}_2 \dots\dots\dots 0\cdot1255 \text{ g} \\ \text{NH}_3 \dots\dots\dots 0\cdot0972 \text{ ,} \end{array}$$

welche mit den oben angeführten gefundenen übereinstimmen.

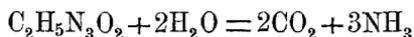
2. 0·1940 *g* vacuumtrockenen, wie unter 1. dargestellten Cyanamids wurden mit verdünnter Schwefelsäure abgedampft; zur Neutralisation vom Ammoniak waren 30·8 *cm*³ Salzsäure (1 *cm*³ = 10·434 *mg* HCl¹) erforderlich, d. i.

Berechnet	Gefunden
NH ₃ 0·1572 <i>g</i>	0·1503 <i>g</i> .

Eine genaue Übereinstimmung von Theorie und Versuch kann eigentlich nicht verlangt werden, weil ja etwas Substanz beim Einkochen mit Schwefelsäure verloren geht.

2. Biuret.

Über das Verhalten des Biurets bei der Behandlung mit Säure gibt Finckh² an, dass dasselbe hierbei Cyanursäure, Harnstoff, Guanidin, bei starker Einwirkung aber auch Kohlensäure und Ammoniak liefere. Folgende quantitative Bestimmungen zeigen, dass die Zersetzung



als das Endresultat betrachtet werden kann.

1. 0·2540 *g* Substanz, mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 25·4 *cm*³ Salzsäure oder

¹ Dieselbe Salzsäure wurde bei allen folgenden Versuchen angewendet.

² Finckh, Annalen d. Ch. 124, 335.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1261 g	0·1244 g.

2. 0·1841 g ebenso mit 50⁰/₀iger Phosphorsäure abgedampft, brauchten 18·2 cm³ Salzsäure, d. i.

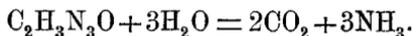
	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·0914 g	0·0888 g.

3. 0·2001 g, mit Natronlauge im Silberkolben abgedampft, gaben 0·8370 g BaCO₃, d. i. (abzüglich der in der Lauge enthaltenen CO₂)

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·1707 g	0·1771 g.

3. Amidodicyansäure.

Die von Hallwachs¹ entdeckte Amidodicyansäure kann leicht in Biuret übergeführt werden; diese Thatsache liess das Eintreten der gewünschten Zersetzung von vorneherein wahrscheinlich erscheinen. Wirklich zerfällt die Substanz im Sinne der Gleichung

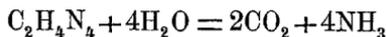


0·5254 g amidodicyansaures Silber (Silbergehalt 56·3⁰/₀, berechnet 56·2⁰/₀), mit Schwefelsäure behandelt, entsprachen 28·7 cm³ Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1400 g	0·1401 g.

4. Dicyandiamid.

Auch bei dieser Substanz war das Eintreten der Reaction



zu erwarten, indem Dicyandiamid leicht in Melanurensäure, Guanidin, Amidodicyansäure und Biguanid verwandelt werden kann.

¹ Hallwachs, Annalen d. Ch. 153, 293.

1. Zersetzung mit Schwefelsäure: 0·2174 *g* Substanz erforderten 35·9 *cm*³ Salzsäure oder

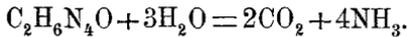
	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1761 <i>g</i>	0·1752 <i>g</i> .

2. Zersetzung mit Ätznatron: 0·1957 *g* Substanz gaben 1·0003 *g* BaCO₃ oder (nach Abzug von 0·0097 *g* CO₂ der Lauge)

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·2046 <i>g</i>	0·2136 <i>g</i> .

5. Dicyandiamidin

bildet bekanntlich leicht Harnstoff und Guanidin, aus denen es auch entsteht. Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema



1. 0·2940 *g* wasserfreien Dicyandiamidinsulfats gaben beim Eindampfen mit Schwefelsäure 0·1718 *g* Kohlensäure; ferner wurden 27·1 *cm*³ Salzsäure verbraucht, d. i.

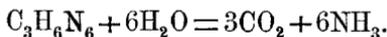
	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·1711 <i>g</i>	0·1718 <i>g</i>
NH ₃	0·1326	0·1322 .

2. 0·2653 *g* derselben Substanz, mit Ätznatronlösung abgedampft, lieferten 0·9704 *g* Niederschlag; BaSO₄ und CO₂ der Lauge abgezogen, ergeben

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·1544 <i>g</i>	0·1612 <i>g</i> .

6. Melamin.

Die Triamidocyanursäure spaltet sich ganz entsprechend der Cyanursäure nach der Gleichung



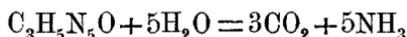
0·2486 g schön krystallisirten Melamins verbrauchten nach dem Abdampfen mit Schwefelsäure u. s. w. 40·8 cm³ Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·2019 g	0·1991 g.

Ebenso gilt auch die Reaction für das

7. Ammelin,

welches sich nach dem Schema



zersetzt.

Zur Anwendung gelangte Ammelin, das nach Klason¹ durch Umkrystallisiren aus warmer Sodalösung gereinigt worden war.

0·1644 g Substanz, mit Schwefelsäure abgedampft, brauchten 23·0 cm³ Salzsäure oder

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1101 g	0·1122 g.

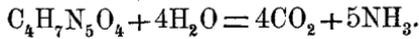
8. Biuretdicyanamid.

Das nach Rasiński² durch Zusammenschmelzen von Guanidincarboxat mit Acetylarnstoff dargestellte Biuretdicyanamid soll nach diesem Forscher behufs Reinigung zuerst in das salpetersaure Salz übergeführt und letzteres noch fünf- bis sechsmal umkrystallisirt werden. Dieses etwas umständliche Verfahren wurde dahin abgekürzt, dass man die wässrige Lösung der Schmelze mit Wasser auszog und das beim Eindampfen auf ein kleines Volumen gewonnene Rohproduct einerseits der Elementaranalyse unterzog, andererseits mit Schwefelsäure wie immer behandelte. Es war nämlich zu vermuthen, dass die Verunreinigungen doch nur „Amide der Kohlensäure“ wären und dann musste bei der Zerlegung mit Schwefelsäure aller Kohlenstoff

¹ J. f. pr. Ch. (2) 33, 296.

² Rasiński, J. f. pr. Ch. (2) 27, 157.

als Kohlensäure, aller Stickstoff als Ammoniak auftreten. Das war der Fall, und das Biuretdicyanamid zersetzt sich daher im Sinne der Gleichung



1. 0·1577 *g*, mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0·1684 *g* Kohlensäure.

2. 0·1242 *g*, nach Dumas verbrannt, gaben 59·5 *cm*³ Stickstoff in Schiff's Apparät bei 19° C. und 723·2 *mm* Druck.

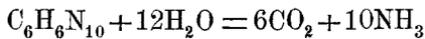
3. 0·1451 *g* wurden mit Schwefelsäure eingedampft; die Kohlensäure wog 0·1546 *g*, an Salzsäure wurden 19·5 *cm*³ verbraucht.

Daraus ergeben sich folgende Zahlen:

	aus der Elementaranalyse berechnet	bei der Zersetzung mit H ₂ SO ₄ gefunden
C.....	29·1%	29·1%
N.....	53·5	54·0

9. Melem.

Wie Klason¹ angibt, liefert das Melem beim Kochen mit Kalilauge Melanurensäure. Schon desshalb war zu erwarten, dass seine Zersetzung nach dem Schema



erfolgen würde. Dies bestätigte der Versuch.

0·2749 *g* nach Klason aus Rhodanammon erhaltener Substanz wurden mit Schwefelsäure behandelt und 44·4 *cm*³ Salzsäure verbraucht, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃ ...	0·2146 <i>g</i>	0·2167 <i>g</i> .

10. Ammelid.

Ohne Rücksicht auf die Frage, ob in dem nach Liebig² zu gewinnenden Ammelid ein chemisches Individuum von der Formel

¹ J. f. pr. Ch. (2) 33, 287.

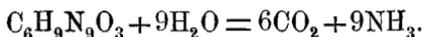
² Liebig, Annalen d. Ch. 10, 30.

$C_6H_9N_9O_3$ enthalten sei, soll nur erwähnt werden, dass man nach Gabriel¹ beim Erhitzen von Ammelinnitrat bis zum Festwerden der anfangs breiigen Masse ein Product bekommt, das 50·71 bis 51·59% N-Gehalt besitzt.

Das Verhalten einer solchen Substanz beim Abdampfen mit Schwefelsäure war jenes der übrigen „Amide der Kohlensäure“. Dem im Rückstande enthaltenen Ammoniak entsprachen 50·98% N.

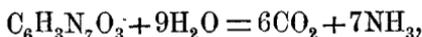
0·2230 g Substanz erforderten 28·3 cm³ Salzsäure = 0·1381 g NH₃.

Wenn also der Körper $C_6H_9N_9O_3$ unter den angegebenen Verhältnissen gebildet wird, so zerfällt auch er bei der Behandlung mit Schwefelsäure nach der Reaktionsgleichung



11. Cyamelursäure.

Diese von Henneberg entdeckte Säure bildet bekanntlich leicht Cyansäure, Mellon, Cyanilsäure und Cyanursäure. Die durch Anwendung von Schwefelsäure oder Ätznatron vor sich gehende Zersetzung entspricht dem Schema



wie folgende Versuche zeigen.

1. 0·4223 g schön krystallisirten, nach Volhard² dargestellten cyamelursauren Kaliums $C_6K_3N_7O_3$ erforderten nach der Behandlung mit Schwefelsäure 30·7 cm³ Salzsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1502 g	0·1498 g.

2. 0·4044 g derselben Substanz, wie oben behandelt, gaben

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·3181 g	0·3181 g.

¹ Gabriel, Ber. d. d. ch. Ges. 8, 1166.

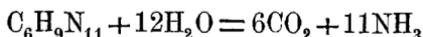
² Volhard, J. f. pr. Ch. (2) 9, 29.

3. 0·3496 g, mit Ätznatron im Silberkolben eingedampft, lieferten 1·3968 g BaCO₃ (in der Lauge 0·0301 g CO₂) oder

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·2749 g	0·2816 g.

12. Melam.

Da Melam leicht in Ammelin, Cyansäure und Cyanursäure übergeführt werden kann, liess sich auch von dieser Verbindung erwarten, dass die Zersetzung nach der Gleichung



erfolgen werde. Die Richtigkeit dieser Voraussetzung bestätigen die folgenden Versuche:

1. 0·1573 g, mit Schwefelsäure behandelt, erforderten 25·7 cm³ Salzsäure oder

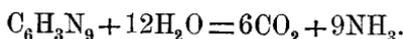
	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1253 g	0·1254 g.

2. 0·2006 g Substanz (von anderer Darstellung), ebenso verarbeitet, verlangten 32·4 cm³ Salzsäure und entwickelten auch 0·2246 g CO₂, d. h.

	Berechnet	Gefunden
CO ₂	0·2249 g	0·2246 g
NH ₃	0·1598	0·1581 .

13. Mellon.

Dieser, dem Melam und der Melanurensäure so nahe-stehende Körper zerfällt ebenfalls im Sinne des Schemas



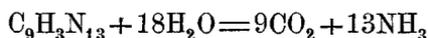
0·2279 g Substanz brauchten 35·1 cm³ Salzsäure nach der Behandlung mit Schwefelsäure, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1736 g	0·1713 g.

Endlich wurde noch für den

14. Mellonwasserstoff

gezeigt, dass sich auch bei ihm die Reaction



vollzieht, wenn man die Substanz mit Schwefelsäure abdampft.

Bei Anwendung von 0·2051 g Mellonkalium $\text{C}_9\text{K}_3\text{N}_{13}$ wurden 23·2 cm^3 Salzsäure verbraucht, d. i.

	Berechnet	Gefunden
NH ₃	0·1115 g	0·1132 g.

Noch eines Versuches soll Erwähnung geschehen, der wie kein anderer zeigt, dass die Reaction in allen Fällen eine Wasserwirkung ist. In einem schmiedeeisernen, verschraubbaren Rohre wurden Harnstoff, Guanidincarbonat, Dicyandiamid, Biuret, Cyanursäure, Melem und Mellon (von jedem etwa 0·1 g) mit 30 cm^3 Wasser vier Stunden lang auf circa 300° erhitzt. Der durch Eisenoxyd getrübe Rohrinhalt enthielt nach dem Filtriren nur Kohlensäure und Ammoniak, denn eine am Platinblech verdampfte Probe hinterliess keinen nennenswerthen Rückstand und die mit Salzsäure aufbrausende, damit neutralisirte und mit Platinechlorid versetzte übrige Flüssigkeit schied reinen Platinsalmiak aus:

0·6085 g bei 125° getrockneten Niederschlags hinterliessen beim Glühen 0·2677 g Pt oder

	Berechnet	Gefunden
Pt	43·90%	43·99%

Wenn die besprochene Reaction für „Amide der Kohlensäure“ charakteristisch ist, so soll sie bei Körpern, welche mit ihnen bloß isomer sind, im übrigen aber in keinem oder nicht in dem oben angedeuteten engen Zusammenhange stehen, nicht eintreten. So wäre z. B. Knallsäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ isomer mit Cyan-

amidokohlensäure, Fulminursäure $C_3H_3N_3O_3$ isomer mit Cyanursäure, Isuretine CH_4N_2O isomer mit Harnstoff. Obwohl schon die bekannten Umsetzungen (wie die leichte Bildung von Hydroxylamin aus den angeführten Substanzen, dann das Auftreten von Ameisensäure und Stickstoff unter den Zersetzungsproducten des Isuretins beim Behandeln mit Wasser) einen glatten Zerfall in Kohlensäure und Ammoniak nicht erwarten liessen, habe ich doch in dieser Richtung einige Versuche ausgeführt, von denen nur die folgenden hier Platz finden mögen.

1. Wurden 0.7312 g exsiccatorgetrocknetes Knallquecksilber in einem völlig mit Kohlensäure gefüllten Kölbchen mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und die sich entwickelnden Gase über Kalilauge wie bei der Dumas'schen N-Bestimmung aufgefangen, so erhielt man nach dem Verdrängen des im Kolben befindlichen Gases 23.2 cm³ unabsorbierbares Gasgemisch, welches nach einer flüchtigen Analyse (im Vorlesungsseudiometer) vorzugsweise aus Stickstoffoxydul und Kohlenoxyd bestand.

2. Als 0.6152 g fulminursaures Ammonium mit Schwefelsäure wie immer behandelt wurden, waren zur Neutralisation des Ammoniaks 45.4 cm³ Salzsäure erforderlich, die 0.2215 g Ammoniak entsprechen. Die Rechnung würde für den Gesamt-Stickstoff 0.2870 g Ammoniak verlangen.

Übrigens wären noch manche Körper von der allgemeinen Formel $C_mH_{3n-2p}N_nO_{2m-p}$ in der hier besprochenen Weise zu untersuchen, so etwa Isocyanilsäure, Isocyanursäure, α -Isfulminursäure und β -Isfulminursäure (welche sämtlich procentisch dieselbe Zusammensetzung wie Cyansäure besitzen), ferner Stryphninsäure und Azulmoxin $C_4H_3N_5O_2$; vielleicht kann ich darüber später berichten. Von diesen Verbindungen lässt sich die Reaction keineswegs als wahrscheinlich vorher sagen, wie das bei jenen Verbindungen der Fall war, die schon durch ihr Entstehen zu „Amiden der Kohlensäure“ gestempelt sind. Jedenfalls aber dürften dafür manche noch zu entdeckende Körper, die mit den oben besprochenen in naheliegenden Beziehungen stehen werden, ein analoges Verhalten zeigen, so z. B. das Triguanid: $NH_2.C(NH).NH.C(NH).NH.C(NH).NH_2$.

Fasst man mit bereits Bekanntem das Ergebniss dieser Arbeit zusammen, so lässt sich Folgendes aussprechen: Die direct oder indirect aus Kohlensäure und Ammoniak unter Wasseraustritt entstehenden Körper: Cyansäure, Cyamelid, Harnstoff, Cyanamid, Guanidin, Carbaminsäure, Cyanamidokohlensäure, Biuret, Amido-dicyansäure, Dicyandiamidin, Dicyandiamid, Biguanid, Cyanursäure, Cyanilsäure, Carbonyldiharnstoff, Melanurensäure, Ammelin, Melamin, Biuretdicyanamid, Carbonyldibiuret, Mellon, Melam, Cyamelursäure, Ammelid, Melem und Mellonwasserstoff nehmen bei hoher Temperatur leicht Wasser auf und zerfallen glatt in Kohlendioxyd und Ammoniak.
