

allylpyrrol zugegeben. Hierbei trat ein auffallender Farbenumschlag von Grau nach Dunkelgrün ein. Das Reaktionsgemisch blieb unter Luftabschluß $\frac{1}{2}$ Stunde sich selbst überlassen und wurde nun während einer weiteren halben Stunde mit einem kräftigen Strom trockner Kohlensäure behandelt. In bekannter Weise aufgearbeitet, mit Eis und Wasser zerlegt, schwach angesäuert und mehrmals ausgeäthert, ergab der Ätherrückstand die α -Allylpyrrol- α' -carbonsäure in fester Form, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ligroin (Sdp. 90°) rein erhalten werden konnte. Die Krystalle waren selbst unter dem Mikroskop nur undeutlich. Die Säure zeigt in ihrem Aussehen den Charakter der bekannten höher homologen Carbopyrrolsäuren¹⁾. Sie beginnt bei 108—109° zu sintern und schmilzt unter teilweiser Zersetzung bei 117—118°. Für die Analyse wurde die Substanz bei 15 mm Druck über Schwefelsäure getrocknet.

0.1973 g Sbst.: 0.4609 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.1941 g Sbst.: 15.8 ccm N (22°, 763 mm).

C₈H₉NO₂ (151.08). Ber. C 63.54, H 6.01, N 9.27.
Gef. » 63.71, » 6.00, » 9.31.

Wenn sich auch schon die Carbopyrrolsäure beim Umlösen aus heißem Wasser nicht unbedeutend zersetzt, so gilt dies für die Allylpyrrol-carbonsäure in noch höherem Maße. Schon beim Kochen der Säure in Ligroin tritt eine teilweise Zersetzung unter Bildung rosa-violetter Farbstoffe ein. Im Glühröhrchen zerfällt die Substanz beim Erhitzen in Kohlensäure und Allyl-pyrrol, das durch seinen Geruch deutlich zu erkennen war.

411. H. Pauly und Ernst Waltzinger: Über Stickkohlenstoffe.

[Aus dem Würzburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

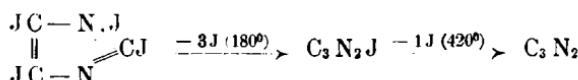
Es gab bisher nur vereinzelte Verbindungen, die ihre Existenz der ausschließlichen Vereinigung von Stickstoff mit Kohlenstoff verdanken, und erst vor kurzem hat Darzens²⁾ dem altbekannten Dicyan und dessen Begleiter bei der Gewinnung des Cyans aus Cyanquecksilber, dem sogenannten Paracyan, als dritten Vertreter das interessante »Kohlenstoffpernitrid«, N:C.N₂, angereiht.

¹⁾ L. Knorr und K. Heß, B. 44, 2761 [1911].

²⁾ C. 1912, II, 16.

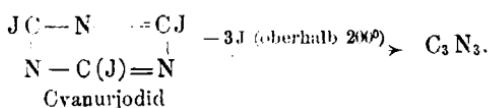
Die hier zu besprechenden Körper weichen ihrem Wesen nach völlig von dem Dicyan und dem Produkt von Darzens ab. Sie sind aber zweifellos dem schon von Gay-Lussac 1815 beobachteten, von Johnston 1829 näher untersuchten Paracyan nahe verwandt. Sie entstehen und zerfallen analog diesem und zeigen auch das rußähnliche Aussehen.

Es ist schon vorläufig mitgeteilt worden¹⁾, daß das Tetrajodid des Imidazols in der Hitze sein Jod abgibt und einen Rest von der analytischen²⁾ Formel C_3N_2 hinterläßt. Der Vorgang vollzieht sich in zwei deutlich abgrenzbaren Stufen. Bei 180° gehen von den 4 Jodatomen drei fort, während das letzte erst bei 420° ³⁾ vollständig entweicht:



Imidazol-tetrajodid

Auch das Paracyan kann, wie Klason⁴⁾ zeigte, aus einer nur Kohlenstoff, Stickstoff und Jod enthaltenden Substanz erhalten werden. Wenn man Cyanur-jodid erhitzt, so entsteht es unter Freiwerden von Jod:



Er nannte das Produkt deshalb auch »Cyanur«.

Unsere neuen Untersuchungen über den Zerfall des Imidazol-tetrajodids haben zunächst im wesentlichen die Richtigkeit der früheren vorläufigen Angaben bestätigt. Weiter haben sie aber den für die Beziehung des Stoffes C_3N_2 zum Paracyan wesentlichen Befund ergeben, daß der Körper C_3N_2 , gleich dem Paracyan, in der Glühhitze, d. h. bei $800-900^\circ$ sich nahezu vollständig zu Dicyan vergast. Hierbei bleibt (in indifferenter Atmosphäre) der Kohlenstoff zu einem Drittel als solcher zurück:



¹⁾ B. 43, 2245 [1910].

²⁾ Alle diese Formeln sollen zunächst nur analytische Bedeutung haben.

³⁾ Früher mit 400° bzw. 160° angegeben.

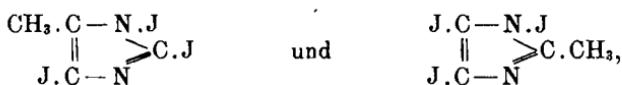
⁴⁾ J. pr. [2] 34, 159 [1886].

⁵⁾ Die frühere (l. c.) mit einem ? versehene Zersetzungsgleichung, nach der Stickstoff auftreten sollte, hat sich nur als bedingt und teilweise richtig erwiesen; sie ist deshalb hinfällig.

Mit dieser Feststellung büßt nämlich die bisher für die Auffassung des Paracyans als eine »polymere« Form des Cyans für wichtig angesehene Bildung von Dicyan aus Paracyan an konstitutionellem Wert ein, weil sie aufhört typisch zu sein. Die Cyanbildung ist vielmehr eine Klasseneigenschaft der hier behandelten Stoffe.

Unser besonderes Interesse erregte die Tatsache, daß das Imidazol-tetrajodid beim Erhitzen auf 180° zunächst noch ein Jodatom zurückhält. Dieses haftet also fester, als die übrigen drei. Es schien möglich, von hier aus einen Einblick in die Natur unserer Stoffe zu gewinnen. Denn auch das primäre Produkt C_3N_2J gleicht schon etwas dem amorphen Kohlenstoff, obwohl es nur sepiafarben ist. Da ja von einer ganz reinen, einfachen, organischen Verbindung aus gegangen wird, die auf Grund einer Reduktion sicher als Imidazol-Abkömmling erwiesen werden konnte, und die Zersetzung bei Temperaturen sich vollzieht, die der Imidazol-Kern erfahrungsgemäß verträgt, so war es wahrscheinlicher, daß in den Zerlegungsprodukten die ringförmige Atomanordnung erhalten, als daß sie geändert sei. Denn man hätte wohl erwarten können, daß bei einer allgemeinen Lösung der Bindungen ein gewisses Quantum an Stickstoff gasförmig verloren gegangen wäre.

Wir haben deshalb zwei weitere jodierte Imidazole durch Hitze zersetzt, in denen an Stelle je eines Jodatoms im Imidazol-tetrajodid Methyl steht, nämlich die schon früher beschriebenen Substanzen:



das α -Methyl-trijod-imidazol, bzw. das μ -Methyl-trijod-imidazol.

So konnte entweder gleich alles Jod entweichen oder auch hier ein Atom zurückgehalten werden und es hätte sich dann die Stelle der festeren Haftung, die jedenfalls nicht an Stickstoff ist, verraten.

Unsere Erwartung hat sich aus zweierlei Gründen nicht erfüllt. Zunächst deshalb, weil beide Körper bei der Zersetzung sich verflüssigen und nun einen Teil des sich lösenden Jods festhalten, so daß sie auch nach dem Wiederfestwerden noch viel Jod enthalten, das man erst nach dem Pulvern der Masse ganz heraustreiben kann. Dadurch werden Stufen der Zerlegungsweise verwischt. Dann auch, weil der Gehalt an Wasserstoff störend wirkt. Man erhält nämlich neben Jod auch eine kleine Menge eines Sublimates von Jodammonium. Der Wasserstoff verursacht also einen gewissen Stickstoffverlust infolge einer Nebenreaktion.

Wir sind deshalb vorläufig dieser Frage nicht weiter nachgegangen, sondern haben zur weiteren Orientierung, speziell auch mit Rücksicht

auf den Stickstoffgehalt der Tierkohle, nur noch ein hochjodiertes Pyrrol, das Jodol, C_4NHJ_4 , durch Hitze zerlegt. Auch hier gelang die Entjodierung, doch bildet sich ebenfalls etwas Jodammonium. Infolgedessen fällt auch in diesem Falle der Stickstoffgehalt¹⁾ des Endproduktes etwas geringer aus, als die analytische Formel C_4NH berechnen läßt.

Die Produkte aus den drei letztgenannten Jodiden enthielten an Stickstoff folgende Mengen:

das aus α -Methyl-trijod-imidazol: 32.4% statt 35.4% N,

bezogen auf $C_3N_2 \cdot CH_3$,

das aus μ -Methyl-trijod-imidazol: 31.9% statt 35.4% N,

bezogen auf $C_3N_2 \cdot CH_3$,

und das aus Jodol (Tetrajodpyrrol): 19.7% statt 22.2% N,

bezogen auf C_4NH .

Auch diese Stoffe geben beim Glühen Cyangase.

Allen, einschließlich des Paracyans, sind aber noch zwei weitere Merkmale gemeinsam, nämlich

1. mit Natronkalk hoch erhitzt, ihren Stickstoff nahezu quantitativ (soweit untersucht), als Ammoniak zu entwickeln,

2. in wasserfreiem, schmelzenden Alkali sich verhältnismäßig leicht zu lösen²⁾. Hierbei verschwindet die schwarze Farbe und die Schmelze färbt sich trübgelb bis rötlich. Es entweicht langsam Ammoniak und in der Schmelze treten Blausäure und Kohlensäure auf, was auf intermediäre Cyanbildung hinweist. Außerdem erscheinen geringe Mengen fluoreszierender, huminartiger Flocken beim Verdünnen und Ansäuern.

Durch diese Reaktionen unterscheiden sich unsere Stoffe ebenso sicher von dem amorphen elementaren Kohlenstoff, wie daß ihr Stickstoff rein chemisch gebunden ist. Gegen eine losere physikalische Haftung spricht außer obigen Gründen auch, daß der Stickstoffgehalt innerhalb weiter Temperaturintervalle unverändert bleibt und vom Drucke unabhängig ist. Auch sein hoher Prozentsatz — über 40 bei C_3N_2 und mehr als 50 bei Paracyan — schließt bei der weit geringeren Absorptionsfähigkeit der amorphen Kohle gegen Stickgas (beste Fichtenholzkohle absorbiert nur etwa 0.2 Gewichtsprozente Stickstoff) physikalische Bindung aus.

¹⁾ Ciamician und Dennstedt haben s. Z. den Zersetzungstoff irrtümlicherweise für Kohle gehalten. B. 15, 2582 [1882].

²⁾ In Beilsteins Handbuch ist unter dem Artikel »Paracyan« die diesbezügliche Notiz mit einem Fragezeichen versehen. Nach unseren Erfahrungen besteht dieselbe zu Recht.

Nichtsdestoweniger sind die Körper dem amorphen Kohlenstoff nahe verwandt, speziell in ihren physikalischen Eigenschaften. Schon ihr je nach den Entstehungsbedingungen verschiedenartiges Aussehen erinnert lebhaft an diesen. Vollzieht sich der Prozeß ohne Schmelzen und ruhig, so wird die Masse rußähnlich, geht Schmelzen voraus, so erhält man schwarzglänzende, schalige Massen von der Art der bei der Verkohlung von Zuckern entstehenden »Glanzkohlen«. Längeres Erhitzen macht die rußigen Pulver körnig hart und fast graphitartig, ohne daß dabei Stickstoff verloren ginge. Ihre Farbe wechselt von braunschwarz bis grauschwarz. Die Stoffe sind unlöslich in allen indifferenten Lösungsmitteln und unschmelzbar. Sie verglühnen langsam wie Kohle. Sie besitzen die Eigenschaft, Gase zu absorbieren und dunkle Zuckerlösungen aufzuhellen¹⁾.

Die Körper entwickeln andererseits auch weder mit wäßrigen Alkalien noch wäßrigen Säuren Ammoniak oder Blausäure. Aber durch Salpetersäure werden sie rasch unter Kohlendioxyd-Entwicklung zerstört.

Nach ~~aledem~~ liegt eine neue Gruppe von Substanzen vor, für die uns die im Titel gewählte Bezeichnung »Stickkohlenstoffe« die zweckdienlichste zu sein scheint. Ihnen zählen wir das bisher rätselhafte Paracyan zu²⁾.

Nicht vollkommen gehören dagegen zu ihnen die sogenannten Stickstoffkohlen, speziell die Tierkohle. Letztere gibt zwar auch mit Natronkalk ihren festgebundenen Stickstoff in Form von Ammoniak quantitativ ab, wie wir festgestellt haben, entwickelt auch Cyangase in der Glühhitze, ist aber in schmelzendem Alkali nicht löslich. Wir halten ihre Masse nur zum Teil für Stickkohlenstoff. Bei der verwickelten Zusammensetzung ihrer Ausgangsmaterialien ist ja auch eine Einheitlichkeit des Endproduktes nicht zu erwarten.

Dagegen halten wir das Paracyan und unsere Stoffe C_2N_2J und C_3N_2 für individuelle Körper. Jedenfalls kann man aus dem Umstande, daß wasserstoffhaltige Jodkörper das Zahlenverhältnis C : N bei der Entjodierung zu ungünsten des Stickstoffs etwas verschieben, keinen Einwand gegen diese Annahme machen. Denn hier bedingt die Jodammonium-Bildung eine Nebenreaktion und damit gewissermaßen

¹⁾ Die Entfärbung ist weit schlechter, als bei der stickstoffärmeren Tierkohle. Es beruht deren vorzügliche Wirkung also nicht auf ihrem Stickstoffgehalt.

²⁾ Man kann natürlich das Paracyan nach wie vor ein »Polymeres« des Cyans nennen. Nur hat eine derartige Bezeichnung dann keine weitere, als eine rein analytische Bedeutung.

die Entstehung eines verunreinigten, jedoch nicht mehr zu reinigenden Produktes, während im andren Falle die Reaktionen einheitlich und quantitativ verlaufen und sofort zu analysenreinen Substanzen führen.

Es würde verfrüht sein, bestimmte Ansichten über die Konstitution der Stickkohlenstoffe zu entwickeln. Wir haben aber oben schon ausgesprochen, daß kein Anlaß gegeben sei anzunehmen, daß die ringförmige Atomgruppierung der Ausgangskörper in den entjodeten Stoffen nicht mehr vorhanden sei, und es hat deshalb auch vielleicht der von Klason gewählte Ausdruck »*Cyanur*« mehr innere Berechtigung, als die übliche, von Johnston eingeführte, Bezeichnung »*Paracyan*«.

Experimentelles¹⁾.

Vorbemerkungen über die Hitze-Zersetzung des Tetrajod-imidazols.

Apparate, Methode und Analytisches. Die Zerlegung geschah in einem gewogenen Schiffchen, das in ein etwa 2 cm weites horizontal liegendes Glasrohr eingeführt wurde. Dieses war in seinem mittleren Teile auf eine Länge von ungefähr 10—12 cm nach unten schwach ausgebogen derart, daß beim Auflegen der Enden auf den Rand eines länglichen, vollgefüllten Metallbades das ausgebogene Mittelstück fast und das darin befindliche Schiffchen ganz unter den Metallspiegel tauchte. Der Ausgang des Rohres war schräg abgebogen und endete in einem außen geschliffenen Konus. Auf diesen paßte der schräg aufsteigende Ansatz eines U-Rohres, das zum Auffangen und Wägen des entweichenden Jods diente. Hieran schloß sich unmittelbar noch eine kleine Waschflasche mit Glaswolle enthaltendem Ansatzrohr. Beide waren mit 5-prozentiger Jodkaliumlösung gefüllt bezw. benetzt. Die hierin durch Titration gemessene Jodmenge wurde der gewogenen hinzugezählt. Das Erhitzen geschah in einem eigens für diesen Zweck hergestellten gußeisernen, eine bei 155° schmelzende Legierung enthaltenden Bade von besonderer Form. Ein bis 750° reichendes Quarzglasthermometer zeigte die Temperatur an.

Zum quantitativen Übertreiben der freiwerdenden Joddämpfe strich während des ganzen Versuches ein langsamer (nur für die Zeit der Hauptzersetzung beschleunigter) Strom gereinigten Kohlendioxyds durch das Rohr. Das Kohlendioxid wurde für die Wägung zum Schluß durch Luft verdrängt.

Die Abspaltung von Jod beginnt spurenweise schon bei 150°, wird kräftig bei 160° und vollzieht sich bei 180° so lebhaft, daß in etwa ein bis zwei Minuten so ziemlich die ganze den drei ersten Atomen entsprechende Menge frei wird. Aber die Jodabspaltung kommt, auch wenn man diese Temperatur beibehält, nicht zum völligen Stillstand. Denn gleichzeitig löst sich ganz langsam eine gewisse Menge Jod des vierten, erst bei 420° völlig fortgehenden Atomes

¹⁾ Vergl. die Dissertation von E. Waltzinger, Würzburg 1913.

ab¹⁾). Das erschwert die Gewinnung des Zwischenkörpers in reiner Form.

In analytischer Hinsicht wirken auch andre Umstände unbequem. So, daß das zur Zerlegung kommende Imidazol-tetrajodid durch Kry stallisation nicht gereinigt werden kann, weil es nicht nur in allen indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich ist, sondern überhaupt beim Erhitzen mit Lösungsmitteln leicht etwas Jod verliert. Man muß es also direkt verwenden und bei der Herstellung sofort analytisch rein erhalten. Insbesondere darf sein Jodgehalt keine nennenswerte Abweichung von der Theorie zeigen, weil schon eine geringe Abweichung bei dem hohen Atomgewicht des Jods bedeutende Fehlerquellen bedingt. Nach manchen vergeblichen Vorversuchen entdeckten wir, daß ein noch so sorgfältig hergestelltes Produkt immer noch etwa 1% eines Begleitkörpers enthält, der glücklicherweise durch trocknes Erhitzen des Tetrajodids im Vakuum auf 105° verflüchtigt werden konnte, ohne daß dieses dabei eine Veränderung erleidet.

Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Eigenschaft der Stickkohlenstoffe, Gase und Feuchtigkeit zu absorbieren. Hier erwies es sich als praktischer, durch geeignete Vorrichtungen und recht schnelles Ausführen aller Operationen hintereinander den hierdurch bedingten Fehler möglichst zurückzudrängen und die gefundenen Werte sofort für richtig gelten zu lassen, als durch umständliche Wägungen neue Fehlerquellen hinzuzubringen und so unrichtigere Resultate zu riskieren, als bei möglichster Vereinfachung der Bestimmungen.

Jod-Stickkohlenstoff, (C₂N₂J)x.

Eine genau gewogene²⁾), im Vakuum bei 105° getrocknete Menge von durchschnittlich 0.5 g Tetrajod-imidazol wurde in das dicht über

¹⁾ Man kann trotzdem bei Temperaturen unter 400° die Jodabspaltung nicht vollenden, weil sie nach längerer Zeit nahezu ganz zum Stillstand kommt.

²⁾ Alle Wägungen geschahen in dem gleichen Schiffchen, in dem auch die Zersetzung erfolgte. Zur Fernhaltung von Luft und Feuchtigkeit, wurde dieses stets in einem mit zwei Füßchen und gut schließendem Glasstopfen versehenen, liegenden Präparatenglas auf die Wage gebracht. Dieses umschloß Schiffchen und Substanz so knapp, daß höchstens noch 3 ccm Luft darin blieben, entsprechend einem Gewicht von ca. 0.003 g. Würde das Schiffchen z. B. 0.15 g Substanz enthalten und diese die gesamte vorhandene Luftmenge absorbieren, so könnte sich der Fehler höchstens auf 2% belaufen. In Wirklichkeit ist er nur ganz unbedeutend, weil nicht nur, wie wir durch Wägen feststellten, zur nachweisbaren Absorption mehrstündigiges Verweilen der Substanzen an der Luft erforderlich ist, sondern auch, weil in dem luftdicht geschlossenen Raume bald Vakuum sich bilden muß, das die Absorption zum Stillstand bringt.

dem auf 182°¹⁾ erhitzen Metallbade hängende und so vorgewärmte Erhitzeungsrohr gebracht. Diesem waren die Wägeapparate, wie beschrieben, angeschlossen. Man ließ dann sofort den langsamem, getrockneten Kohlendioxydstrom passieren. Nach dem Eintauchen des Rohres beginnt alsbald die Entwicklung starker Joddämpfe, die unter vorübergehender Beschleunigung des Gasstromes und Erwärmen des Rohrendes völlig in die Vorlage übergetrieben wurden. Nach ca. 10 Minuten ist dies geschehen. Das Zersetzungsröhr erscheint nur noch durch einen schwachen Schimmer von Joddampf gefärbt, der auch nach mehrstündigem Erhitzen nicht ganz verschwindet. Zur Vervollständigung des Prozesses wurde noch 20 bis 30 Minuten lang im Bade belassen. Diese Zeitdauer ist empirisch als die günstigste ermittelt worden zur Gewinnung analytisch einheitlicher Produkte, da es unmöglich ist, das wirkliche Ende des Prozesses mit Sicherheit zu erkennen. Graphisch betrachtet, ist es der Schnittpunkt zweier in entgegengesetztem Sinne in ein Koordinatensystem eingetragenen Linien, deren eine, steil abfallende, den rasch verlaufenden Abgang der drei ersten Jodatome und deren andre, fast horizontale und sanft ansteigende, den allmählichen Austritt des vierten wiedergibt. Beide Vorgänge können nicht getrennt voneinander untersucht werden. Für die Geschwindigkeit der Abspaltung des vierten Atomes ermittelten wir, daß bei 180° in jeder der ersten 6 Stunden ungefähr 0.8% Jod — berechnet auf die drei ersten Atome — zuviel weggeht.

Temperatur: 182°.

Nr.	Dauer des Versuchs	Ange- wandt $C_3N_2J_4$	Erhalten an		Versuchs- und Analysen- fehler %	Menge C_3N_2J (Theorie: 33.39%) gefunden	Menge Jod (Theorie: 66.61%) gefunden
			C_3N_2J	J_3			
			g	g	g	g	g
I.	30'	0.4904	0.1633	0.3259	— 0.24	33.32	66.46
II.	30'	0.4255	0.1427	0.2839	+ 0.24	33.54	66.72
III.	30'	0.5192	0.1703	0.3472	— 0.33	32.80	66.87
IV.	30'	0.4906	0.1624	0.3266	— 0.33	33.10	66.57
V.	35'	0.5130	0.1695	0.3406	— 0.57	33.04	66.39
VI.	35'	0.5062	0.1660	0.3380	— 0.43	32.80	66.77
VII.	35'	0.5175	0.1695	0.3472	— 0.15	32.76	67.09
VIII.	40'	0.4246	0.1349	0.2885	— 0.28	31.77	67.95
IX.	40'	0.4120	0.1345	0.2756	— 0.46	32.65	66.89

¹⁾ Die Badtemperatur wurde scharf eingehalten. Wir nahmen sie um 2° höher als 180°, weil für eine bestimmte Geschwindigkeit des kühlenden Gasstromes die Außen- und Innentemperatur eine Differenz von 2° zeigte.

Daß die empirisch gefundene Versuchsdauer jedenfalls mit Ausübung dieses Schnittpunkt trifft, geht daraus hervor, daß ein Zeitunterschied von 10 Minuten keine größere Ungenauigkeit der Resultate verursacht, wie vorstehende Tabelle zeigt:

Von den Nummern I, II, III, IV, VII und IX wurden Analysen der Substanz C_3N_2J ausgeführt¹⁾.

I. 0.1628 g Sbst.: 21.0 ccm N (16°, 736 mm). — II. 0.1420 g Sbst.: 18.7 ccm N (16°, 736 mm). — III. 0.1698 g Sbst.: 0.2078 g AgJ. — IV. 0.1575 g Sbst.: 0.1920 g AgJ. — VII. 0.1695 g Sbst.: 0.1163 g CO_2 . — IX. 0.1313 g Sbst.: 0.1600 g AgJ.

$(C_3N_2J)_x$. Ber. C 18.85, N 14.66, J 66.48.
Gef. » 18.71, » 14.49, 14.79, » 66.15, 65.90, 65.87.

Der Jod-Stickkohlenstoff, $(C_3N_2J)_x$, bildet eine lockere, rußähnliche, sepiafarbene Masse ohne Jodgeruch. Er ist unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und in kalten Säuren. Beim Erhitzen mit Salpetersäure wird er unter Abspaltung von Jod und Bildung brauner Lösung angegriffen. Beim Erhitzen mit 15-proz. Kalilauge entwickelt er kein Ammoniak. Dagegen löst sich der Stoff in schmelzendem Kali unter Entwicklung von geringer Menge Ammoniak mit brauner Farbe; die Masse ist in Wasser mit gelber Farbe löslich. Im übrigen zeigt er natürlich infolge seines Übergangs in den Stoff $(C_3N_2)_x$ in der Hitze dessen Eigenschaften.

Stickkohlenstoff, $(C_3N_2)_x$.

Der jodfreie Körper wird am besten erhalten, wenn man das Jod aus Imidazol-tetrajodid zwar in zwei Stufen, doch in einer Operation abspaltet. Wir erhitzten 0.7—0.8 g durch Erwärmen auf 105° im Vakuum gereinigtes Tetrajodid zunächst auf 178° und gingen, nachdem nach etwa 10 Minuten die Hauptmenge des Jods sich verflüchtigt hatte, mit der Temperatur ziemlich rasch auf 420°. Nach einer halben Stunde wurde unterbrochen, gewogen und zur Kontrolle der völligen Jodabspaltung abermals 15 Minuten lang auf 420° erwärmt. Hiernach war der Stickkohlenstoff stets vollkommen jodfrei. (Halogenprüfung nach Liebig oder Carius.)

Der analytische Verlauf dieser Zerlegung ergibt sich aus folgender Tabelle:

¹⁾ Diese Mitteilung enthält nur die neuerdings erhaltenen Analysenresultate.

Temperatur: 178—420°.

Nr.	Dauer des Versuchs	Ange- wandt $C_3N_2J_4$ g	Erhalten an		Versuchs- und Analysen- fehler ¹⁾ : %	Menge C_3N_2 (Theorie: 11.19%) gefunden %	Menge Jod (Theorie: 88.81%) gefunden %
			C_3N_2 g	J_4 g			
I.	45'	0.8365	0.0975	0.7330	— 0.72	11.65	87.63
II.	45'	0.8900	0.0998	0.7848	— 0.61	11.21	88.18
III.	45'	0.7099	0.0809	0.6210	— 0.90	11.26	87.62
IV.	45'	0.7318	0.0832	0.6435	— 0.70	11.37	87.94

Die erhaltenen vier Proben wurden unmittelbar nach der Darstellung analysiert.

I. 0.0795 g Sbst.: 0.1623 g CO_2 . — II. 0.0998 g Sbst.: 0.2035 g CO_2 . — III. 0.0743 g Sbst.: 29.4 ccm N (20°, 738 mm). — IV. 0.0585 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 750 mm).

$(C_3N_2)x$. Ber. C 56.25, N 43.75.

Gef. » 55.68, 55.61, » 43.71, 43.55.

Die Eigenschaften des Stickkohlenstoffs sind schon im einleitenden Abschnitt gekennzeichnet worden.

Die Entwicklung von Ammoniak gibt glatt vor sich, wenn mit Natronkalk verriebene Substanz in einem Glasrohr mit der freien Flamme erhitzt wird, bis die Masse weiß geworden ist. Das den bekannten Geruch besitzende Gas brennt nicht und gibt Platinsalmiak. Es wurde bei einem quantitativen Versuche in vorgelegte $\frac{1}{10}$ -Salzsäure geleitet.

0.1610 g Sbst.: 0.0814 g NH_3 .

$(C_3N_2)x$. Ber. NH_3 53.1. Gef. NH_3 50.6.

Es ist also der Stickstoff zu 95% in Ammoniak übergegangen.

Die Bildung von Dicyan in der Glühhitze wurde zuerst bei Versuchen beobachtet, bei denen der Stickkohlenstoff im Kohlendioxydstrom erhitzt und die gebildeten Gase im Stickstoff-Eudiometer über reiner Kalilauge aufgefangen wurden. Es zeigte sich, daß die darin befindliche Lauge nach dem Versuche eine mächtige Berlinerblau-Reaktion gab und beim Ansäuern heftig nach Blausäure roch. Zugleich hatte sich ein gewisses Gasvolumen angesammelt, das größtenteils aus Kohlenoxyd (Palladiumreaktion, Flamme) bestand und quantitativ (mit Cu_2Cl_2) bestimmt wurde. Hierbei gaben:

¹⁾ Infolge mehrmaliger Wägungen größer als bei den Werten für $(C_3N_2J_4)x$.

0.0595 g Sbst.: 71.0 ccm Gas (12°, 755 mm), enthaltend 56.9 ccm (0°, 760 mm) oder 0.0711 g CO, entsprechend 0.0305 g C und außerdem 0.0123 g N. Da das Kohlenoxyd nach bekannter Umsetzung zur Hälfte der durchgeleiteten Kohlensäure entstammt, so ist die ermittelte Menge C durch 2 zu teilen. Das erhaltene Kohlenoxyd entspricht mithin 0.0152 g C der Substanz. Es sind demnach 0.0275 g Substanz in Gegenwart des Kohlendioxys nicht zur Cyanbildung verbraucht worden, so daß freier Stickstoff auftrat.

Kohlendioxid greift also den Stickkohlenstoff in der Glühhitze ebenso an, wie den reinen Kohlenstoff, nur entsteht neben Kohlenoxyd freier Stickstoff.

Bei einem andren Versuche wurde das entwickelte Cyan bestimmt; seine Menge war diesmal weitaus größer. Wir bestimmten es nach der alten Methode von Cl. Winkler¹⁾. Die Methode besteht darin, daß man durch Einleiten des Cyans in eine analysenreine Alkalilösung ein Cyanid-Cyanat-Gemisch herstellt:



mit Silbernitrat fällt und nach Zerstörung des Cyanatsilbers mit Salpetersäure in der Wärme das hinterbleibende Cyansilber wägt. Es entspricht der Hälfte des vorhanden gewesenen Dicyans; seine Menge ist also mit 2 zu multiplizieren.

0.1760 g Sbst.: 0.1290 g $(\text{CN})_2$.

Ber. CN 81.2. Gef. CN 73.3;

also umgewandelt in Dicyan 90% des vorhandenen Stickstoffs.

Quantitativ aber verläuft die Cyanbildung im Stickstoffstrom²⁾.

Der verwendete Luftstickstoff war sorgfältig von Spuren Sauerstoff und Kohlendioxid befreit worden und wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet. Die Erhitzung geschah in einem gut ziehenden Verbrennungsofen, der Temperaturen von 800—900° erreichte, und dauerte 5 Stunden. In diesem Falle bleibt nach der Gleichung $\text{C}_3\text{N}_2 = (\text{CN})_2 + \text{C}$ ein Drittel des Kohlenstoffs als solcher zurück (während er, wie wir sahen, in Gegenwart von Kohlendioxid zu Kohlenoxyd oxydiert wird und dadurch ganz aus dem Schiffchen verschwindet).

Das Versuchsresultat war: 0.2096 g Substanz gaben 0.1633 g $(\text{CN})_2$ und 0.0480 g Rückstand. Der Rückstand enthielt der Analyse nach noch 0.0047 g

¹⁾ Lehrbuch der techn. Gasanalyse.

²⁾ Eine Cyanbildung unter Mitwirkung des durchgesandten Stickstoffs ist natürlich ausgeschlossen, da sich bekanntlich Kohlenstoff und Stickstoff nicht direkt vereinigen lassen.

N¹). Dies bedeutet 0.0107 g unzersetzter Substanz, so daß die gefundene Cyanmenge sich auf 0.1989 g des Ausgangskörpers bezieht. Andrerseits errechnet sich aus dem Stickstoffgehalt der wahre Rückstand an reinem Kohlenstoff nach Abzug des Stickstoffs als Cyan zu 0.0393 g. Das ergibt:

C₃N₂. Ber. (CN)₂ 81.3, C 18.8.
Gef. » 82.1, » 18.8.

412. E. H. Riesenfeld und G. Pfützer: Über den spektralanalytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse II²).

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium Freiburg i. Br., Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät.]

(Eingegangen am 29. August 1913.)

Der spektralanalytische Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse ist zwar durch Verwendung der von Beckmann³) und mir⁴) beschriebenen Spektralbrenner wesentlich erleichtert, zwei Übelstände aber hat diese Methode. Die Empfindlichkeit des Barium-Nachweises ist so gering, daß dieses in Lösungen, die weniger als 14 mg Barium pro ccm enthalten, nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden kann. Magnesium zeigt beim Verdampfen in der Bunsen-Flamme im sichtbaren Teile des Spektrums keine Emissionslinien, kann also auf diese Weise überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Diese beiden Übelstände werden vermieden, wenn man an Stelle der Flammenspektren die Bogenspektren benutzt. Daß dies bisher in der qualitativen Analyse nicht geschah, sondern nach dem Vorgange Bunsens die Flammenspektren bevorzugt würden, liegt wohl nur daran, daß ein einfacher, zur Erzeugung von Bogenspektren geeigneter Apparat bisher nicht beschrieben und im Handel nicht zu haben war. Die im Folgenden beschriebene Apparatur dürfte diese Lücke ausfüllen, sie hat sich in langjähriger Benutzung im chemischen Laboratorium gut bewährt⁵).

¹) Die Stickkohlenstoffe halten ihre letzten Reste Stickstoff ganz außerordentlich fest im indifferenten Gasstrom.

²) 1. Mitteilung, B. 39, 2628 [1906]. ³) Ph. Ch. 57, 641 [1907].

⁴) Ch. Z. 30, 57 [1906].

⁵) Sie wird von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, in den Handel gebracht.