

Zur
weitem Kennntnis des Kalkstickstoffs,
Cyanamids, Dicyandiamids u. einiger
daraus hergestellten Verbindungen

Mit einer ausführlichen, historischen Einleitung, Aufzählung der Patente und Einführung in die gesamte Literatur über die einschlägigen pflanzenbiologischen und agricultur-chemischen Untersuchungen, einschließlich der Döngversuche



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Friedrich Kauffungen, dipl. techn. Chemiker
aus **Wien**

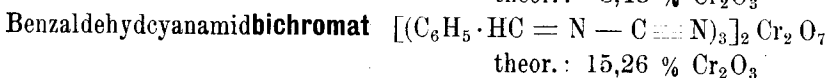
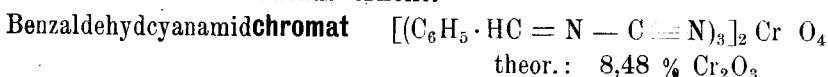
Referent: Herr Prof. Dr. E. WINTERSTEIN
Korreferent: Herr Prof. Dr. H. STAUDINGER

192



ZÜRICH □ 1918.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Das analoge Salz des Benzaldehydcyanamids (Benzalcyanamids) mußte aus Eisessig-Lösung gefällt werden. In verdünnter essigsaurer Lösung ist die hydrolytische Spaltung zu groß und in stark mineral-saurer Lösung tritt rasch vollständige Zerstörung ein. Der Wert ist immerhin so weit brauchbar, daß die trimolekulare Natur der Muttersubstanz daraus erhellt:



a = 0,2883 g ergaben 0,0271 g Cr_2O_3 ... **9,40 % Cr_2O_3**

Die Chromate und Bichromate der Aldehydcyanamide lassen sich meist schlecht umlösen, da sehr leicht Oxydation oder Hydrolyse eintritt. Auch konnte ich nie, auch nicht bei ganz langsamem Abkühlen der Lösungen, eine Kristallform erkennen. Diesen Umständen ist es wohl zuzuschreiben, daß die Analysenwerte oft eine erhebliche Differenz vom berechneten Wert aufweisen. Doch dürften diese Werte immerhin genügen, um eine einigermaßen allgemeine Regel für diese Fällungsreaktionen ableiten zu können.

Die Chromate und Bichromate der Aldehydcyanamide sind lichtempfindlich. Die anfangs lebhafte Farbe verbleicht im diffusen Tageslicht schon nach einer Stunde. Es scheint dabei Cr_2O_3 zu entstehen. Läßt man das Licht in verschlossenem, farblosem Glasgefäß auf diese Körper einwirken, so ist beim Öffnen des Gefäßes der Geruch nach Blausäure wahrzunehmen.

Beim Erhitzen zersetzen sich diese Salze natürlich leicht und ziemlich heftig. Dabei entsteht Blausäure, der freie Aldehyd und Cr_2O_3 . Aus dem Benzaldehydcyanamidbichromat konnte ich Benzaldehyd abdestillieren. Es dürfte nicht einfach sein, für diese auffallende Tatsache eine plausible Deutung zu finden.

7. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Kondensationsversuche mit Cyanamid.

Zunächst ist festzustellen, daß es selten gelungen ist, ein freies Amin mit Cyanamid zur Kondensation zu bringen, während

mit den Chlorhydraten die Kondensation in der Regel gelingt. Es ist dies nicht der einzige Fall, in dem sich die freie Amidogruppe prinzipiell anders verhält als die Amidogruppe in Salzform. Ich erinnere an den Einfluß, welcher z. B. bei aromatischen Aminen die freie und die versalzte NH_2 -Gruppe auf die Orientierung neuereitender Gruppe zeigt.

Interessant ist, daß sich das aromatisch gebundene Hydroxyl — wie in vielen andern Fällen — auch gegen Cyanamid ganz ähnlich wie die freie Amidogruppe verhält, d. h. polymerisierend wirkt.

Es muß auffallen, daß Cyanamidderivate, welche nach sorgfältiger Darstellung und Reinigung als chemisch einheitliche Körper anzusprechen sind, bei der Analyse stark von der Theorie abweichende Resultate ergeben. Wie schon erwähnt, zeigt das Silbercyanamid einen recht schwankenden Silbergehalt. Ferner beobachtete ich bei meinen Versuchen, freies Amidophenol und Amidobenzaldehyd mit Cyanamid zur Kondensation zu bringen, das Auftreten von Körpern, die nicht als Gemische aufgefaßt werden können und doch bei der Analyse Werte ergeben, welche keine einheitliche Formel aufzustellen gestatten und welche auch, auf die gleiche Weise dargestellt, variierender Zusammensetzung waren. Eine gemeinsame Eigenschaft aller dieser Körper ist, daß sie sehr schwer kristallisieren. Ich erinnere ferner daran, daß die Untersuchung der nicht kristallisierenden Cyanamidpolymerisationsprodukte große Schwierigkeiten machte und noch durchaus nicht als abgeschlossen zu betrachten ist.

Auf Grund dieser Ergebnisse müssen wir somit der Vermutung Raum geben, daß dem Cyanamid die Fähigkeit zukommt, mit andern Körpern Anlagerungsprodukte inkonstanter Zusammensetzung zu bilden, deren Natur sich durch keines der uns bekannten Gesetze und durch keinen der gebräuchlichen, eindeutig festgelegten Begriffe ausdrücken läßt.

Verwandter Natur sind nach meiner Ansicht die „Associationen“, mit denen man es bei Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen häufig zu tun hat. Wie schon erwähnt, ist Cyanamid auch ein Lösungsmittel für verschiedene, sonst schwer lösliche Körper.