säure erklären. Hr. Claus scheint aber auch dieser Umstand nichts zu beweisen.

Schliesslich will ich bemerken, dass mir die Fortsetzung dieser Discussion nutzlos erscheint und ich daher etwaige weitere Erörterungen nicht mehr berücksichtigen werde.

Bern, im October 1876.

408. J. H. Jäger: Ueber das Verhalten des Melams gegen Schwefelsäure.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hr. Liebermann.)

In einer Reihe von Versuchen, die ich vergangenen Sommer über die Zersetzungen des Melams und verwandter Substanzen angestellt habe, unterwarf ich besonders die Produkte der Einwirkung der conc. Schwefelsäure auf das Melam einer näheren Untersuchung. — Es ist ja bekannt, dass über die hierbei resultirenden Verbindungen noch keine völlige Uebereinstimmung herrscht. — Liebig (Ann. d. Ch. u. Ph. 10, Heft 1), der zuerst die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam studirte, erhielt einen Körper von fast indifferentem Verhalten, den er Ammelid nannte und seinen Analysen nach die Zusammensetzung $C_6 N_9 H_9 O_3$ gab. Knapp bestätigte die Bildung des Ammelids aus Melam und Schwefelsäure und erhielt dieselbe Verbindung auch aus Melam und Salpetersäure (Ann. d. Ch. u. Ph. 73, Heft 3). Anders Gerhardt; derselbe wiederholte diese Untersuchungen und zeigte, dass das entstehende Produkt die Zusammensetzung $C_3 N_4 H_4 O_2$ habe und identisch sei der Liebig'schen Melanurensäure, erhalten durch Erhitzen von Harnstoff. Zu denselben Resultaten ist in neuerer Zeit auch Gabriel (diese Ber. VIII. 1166) gekommen und wie es scheint auch Volhard (Journ. pr. Ch. [2] IV. 29). Trotzdem unternahm ich von Neuem, auf Veranlassung des Hr. Nencki die Untersuchungen, geleitet durch den Gedanken, dass vielleicht die Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen verschieden auf Melam einwirken würde und daraus die abweichenden Resultate hervorgegangen wären.

Ich hielt mich zunächst möglichst an die Liebig'sche Vorschrift, brachte dazu in ein Kölbchen, in dem sich ein Thermometer befand, auf ein Theil trocknes, fein zerriebenes Melam sechs Theile reine conc. Schwefelsäure. Beim Zusammenbringen beider Substanzen findet Erwärmung bis 120° statt; sehr bald sinkt aber die Temperatur wieder. Da sich das Melam nicht vollständig löste, brachte ich das Kölbchen auf ein Wasserbad und erwärmte. Die Temperatur stieg nie über $100^\circ C.$; das Melam löste sich aber vollständig. Nach einer halben Stunde Digestion filtrirte ich durch Asbest und fällte das Filtrat mit

Weingeist nach der Angabe von Liebig. Der entstehende Niederschlag ist voluminös, schmutzigweiss, in kaltem Wasser unlöslich; dagegen ging aber wider Erwarten der grösste Theil in heissem Wasser in Lösung. Die heisse Lösung erstarrte beim Erkalten zu einem aus schönen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Ungefähr zwei Drittel des ursprünglichen Niederschlages lösten sich in heissem Wasser und zurückblieb ein schmutzigweisser, amorpher Rückstand. Die Krystalle erwiesen sich bei der näheren Untersuchung als schwefelsaures Melamin, von der Zusammensetzung $(C_3 N_6 H_6)_2 H_2 S O_4 \cdot 2 H_2 O$.

Die Analysen führen zu folgenden Zahlen:

a) Ueber Schwefels. getrocknet

	gefunden		berechnet
	I.	II.	
C	18.45 pCt.	18.98 pCt.	18.64 pCt
H	4.87 -	4.71 -	4.66 -
N	44.17 -	43.57 -	43.52 -
S	—	—	8.29 -

b) Bei 110° C. getrocknet

	gefunden		berechnet $(C_3 N_6 H_6)_2 H_2 S O_4$
	I.	II.	
C	20.17 pCt.	— pCt.	20.57 pCt.
H	4.60 -	— -	4.00 -
N	— -	— -	48.00 -
S	8.78 -	8.99 -	8.83 -

Durch Zersetzen mit Natronlauge oder auch kohlen-sauren Alkalien wird aus der Lösung des Salzes Melamin abgeschieden, das man, um es rein zu erhalten, nur einmal umzukrystallisiren braucht. Man erhält 17 pCt. Melamin von dem Gewichte des angewandten Melams. Diese Methode der Darstellung des Melamins aus Melam ist sehr einfach und leicht, und dürfte wohl vortheilhafter sein, besonders, da man gleich sehr reines Produkt erhält, als die Andere durch Kochen des Melams mit Kalilauge.

Nach dieser letzteren Darstellungsweise erhält man bekanntlich neben dem Melamin das Ammelin. — Das bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam entstehende Nebenprodukt, der in Wasser unlösliche Rückstand, scheint in der Zusammensetzung dem Ammelin sehr nahe zu stehen, vielleicht ist er in der Hauptsache Ammelin, und nur weil es mir noch nicht gelungen ist, ihn vollständig rein zu erhalten, stimmen die Zahlen nicht genau. Man kann sich leicht denken, dass ein Theil des zuerst entstehenden Melamins durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure unter Austritt von Ammoniak und Aufnahme von Wasser in Ammelin zersetzt werde. Der Vorgang wäre hier genau derselbe wie beim Kochen mit Kali.

Ammelid entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam bei 100° nicht, weder das Liebig'sche noch das Gerhardt'sche. Dagegen habe ich nur Gerhardt'sches Ammelid erhalten bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Melam bei höherer Temperatur.

Verfährt man wie oben angegeben, bringt aber das Kölbchen auf ein Sandbad und erhitzt auf 150° C., so findet von Neuem eine heftige Reaction statt, die Masse kommt stark ins Schäumen und das Thermometer steigt schnell auf 210° C. Der dann durch Fällen mit Weingeist entstehende Niederschlag besteht ausser geringen Verunreinigungen nur aus Gerhardt'schem Ammelid. Ich habe das salpetersaure Salz, sowie auch die freie Verbindung analysirt und gut stimmende Zahlen erhalten.

Es wurde

	gefunden	berechnet $C_3 N_4 H_4 O_2 HNO_3$
C	18.96 pCt.	C 18.84 pCt.
H	2.77 -	H 2.61 -
N	36.42 -	N 36.64 -
O	— -	O 41.88 -

Ferner die freie Substanz:

	gefunden	berechnet $C_3 N_4 H_4 O_2$
C	27.40 pCt.	C 28.12 pCt.
H	3.63 -	H 3.12 -
N	43.84 -	N 43.75 -
O	— -	O 25.00 -

Löst man das salpetersaure Salz oder die reine freie Substanz in heissem Ammoniak, so erhält man beim Erkalten der heissen Lösung schöne Krystallnadeln. Dieselben sind jedenfalls ein Ammoniaksalz, seine Zusammenstellung festzustellen ist mir jedoch nicht gelungen, da das Salz ausserordentlich zersetzlich ist und Ammoniak weggeht.

Jedenfalls haben Gerhardt und Gabriel bei höherer Temperatur Melam mit Schwefelsäure behandelt und so nur Ammelid erhalten. Liebig'sches Ammelid habe ich auf keine Weise bekommen.

Melamin mit Schwefelsäure behandelt und auf 150° C. erhitzt verhält sich genau so wie Melam, man erhält ebenfalls, und zwar fast theoretische Ausbeute, nur Ammelid. Das so erhaltene Ammelid in das salpetersaure Salz übergeführt und eine Stickstoffbestimmung desselben gemacht, gab 36.32 pCt. N, die Formel verlangt 36.62 pCt. Daraus geht hervor, dass das Ammelid aus dem Melam als secundäres Produkt entsteht, indem sich das zuerst gebildete Melamin in Ammelid weiter zersetzt.

Aus salpetersaurem Ammelin soll man nach Liebig bekanntlich auch Ammelid $C_6 N_9 H_9 O_3$ erhalten. Jedoch hat Gabriel es nicht

bekommen können. Auch ich habe den Versuch wiederholt, aber ebenfalls kein Liebig'sches Ammelid nachweisen können. Es scheint sich dabei ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu bilden, das, wie ich beobachtet habe, mit Säuren gut krystallisirende Salze giebt. Ich gedenke später dieses Produkt näher zu untersuchen, sowie auch den unlöslichen Rückstand, der sich neben dem Melamin bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Melam bei 100° bildet.

Bern, Laboratorium des Hrn. Nencki.

409. R. Gnehm: Nochmals „Aurantia“.

(Eingegangen am 10. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im letzten Hefte dieser Berichte beschrieb ich¹⁾ einen Farbstoff Aurantia und machte auf eine Eigenschaft aufmerksam, welche die Anwendung des Körpers in der Färberei zu beeinträchtigen, vielleicht ganz zu verhindern im Stande ist. Wie ich aus einer Bemerkung des Hrn. C. A. Martius²⁾ ersehe, ist diese Eigenschaft von Hrn. Martius merkwürdiger Weise noch nicht beobachtet worden, dennoch kommt sie der Substanz zu, ja es war gerade das Auftreten dieser Eigenschaft, welches mich zu der kleinen Notiz in den Berichten veranlasste. Einige Beispiele mögen genügen die Wirkung des Farbstoffes Aurantia zu verdeutlichen.

Hr. Nölting, welcher die Identität des färbenden Bestandtheils von Aurantia mit meinem Ammoniumhexanitroldiphenylamin ebenfalls erkannte, hatte selbst Gelegenheit, die ganz unangenehmen Folgen, die das Manipuliren mit Aurantialösungen haben kann, zu empfinden. Verschiedene Körpertheile, namentlich Hände und Arme, bedeckten sich mit weissen Bläschen; Finger, Arme schwellen an u. s. w., kurz es zeigten sich dieselben Wirkungen, wie wir solche seiner Zeit bei Benützung meines Orange-Farbstoffes zu verschiedenen Malen zu beobachten Gelegenheit hatten.

Aehnliche Nachrichten erhielt ich von der bekannten Seidenfärberei A. Clavel & Comp. in Basel. In jenem Etablissement wurden die ersten Färbeversuche mit meinem Orange vor 2 Jahren gemacht; in derselben Färberei wurde vor einiger Zeit Aurantia benutzt. In beiden Fällen zeigten sich bei Arbeitern, die mit dem Farbstoff beschäftigt waren, dieselben jetzt schon mehrfach beschriebenen Wirkungen.

Es unterliegt somit, nach meiner Ansicht, kaum einem Zweifel, dass die erwähnten giftigen Eigenschaften dem Ammonium-

¹⁾ Diese Berichte IX, S. 1245.

²⁾ Diese Berichte IX, S. 1247.