

Chromatographische Untersuchung der Zersetzung von Cyansäure*

Von

E. Hayek und Th. Siefker

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Innsbruck

(Eingegangen am 14. Januar 1965)

Der Verlauf der Zersetzung von Cyansäure wurde im pH-Bereich 3 bis 12,5 durch Papierchromatographie stofflich und zeitlich untersucht. Als ein Zwischenprodukt wurde Dicyansäure wahrscheinlich gemacht. Harnstoff bildet sich mit der Alkalität zunehmend. Anfärbereaktionen für Cyanursäure und Harnstoff wurden neu entwickelt, andere für chromatographische Zwecke erprobt.

Rate and mode of the decomposition of cyanic acid in the pH-range 3 to 12.5 were studied by means of paper chromatography. Dicyanic acid is a most likely intermediate. Urea formation increases with increasing alkalinity. Colour reactions for the identification of cyanuric acid and urea were newly developed, and some already known reactions investigated for use in paper chromatography.

Zwei Jahre nach der klassischen Entdeckung der Umwandlung von Ammoniumcyanat in Harnstoff durch *Wöhler*¹ berichteten *Liebig* und *Wöhler*² über die Zersetzung der wäßrigen Lösung von Cyansäure in Ammoniak und Kohlendioxid. Genauere Untersuchungen des Verlaufs dieser Umsetzung erfolgten erst in letzter Zeit, besonders in kinetischer Hinsicht, durch *Dirnhuber*³, *Lister*⁴, *Amell*⁵, *Jensen*⁶ und *Vanderzee*⁷. Dabei ergaben

* Herrn Prof. Dr. H. Bretschneider, Innsbruck, zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ F. Wöhler, Poggend. Ann. **12**, 253 (1828).

² J. Liebig und F. Wöhler, Poggend. Ann. **20**, 384 (1830).

³ P. Dirnhuber und F. Schutz, Biochem. J. **42**, 630 (1948).

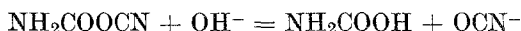
⁴ M. W. Lister, Canad. J. Chem. **33**, 426 (1955).

⁵ A. R. Amell, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 6234 (1956).

⁶ M. B. Jensen, Acta chem. scand. **13**, 659 (1959).

⁷ C. E. Vanderzee und R. A. Myers, J. physic. chem. **65**, 153 (1961).

sich verschiedene Ansichten über die Art der Zwischenprodukte. So geben *Lister*⁴ und *Jensen*⁶ nur pH-abhängig die Entstehung von NH_3 bzw. NH_4^+ und CO_2 , HCO_3^- bzw. CO_3^{2-} an. *Amell*⁵ nimmt eine langsame Hauptreaktion unter Bildung von Carbaminsäure mit schneller Zersetzung zu NH_3 und CO_2 an, aber auch Bildung von Dicyansäure, die er als NH_2COOCN formuliert, welche nach



Carbaminsäure und Cyanat bilden kann. Harnstoff wurde unter den Versuchsbedingungen (pH zwischen 3,8 und 4,4) nicht nachgewiesen und auch *Vanderzee*⁷ fand bei pH 1,2 diesen nicht als Zersetzungsprodukt der Cyansäure.

*Masson*⁸ untersuchte den Einfluß des Kations auf die Cyanatzersetzung durch Bildung schwerlöslicher Carbonate und erhielt im Gegensatz zu *Amell* mehr oder weniger Harnstoff bei bedeutender katalytischer Wirkung des Carbonations. *Wyatt*⁹ machte Messungen über die Zersetzung einer ungepufferten Ammoncyanatlösung bei 70° und sah davon ab zu unterscheiden, ob die Bildung von Harnstoff aus NH_4^+ und OCN^- ionisch oder aus den entsprechenden Molekeln vor sich geht, er stellte analog für die Bildung der Carbaminsäure die Reaktionen $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OCN}^-$ bzw. $\text{H}_2\text{O} + \text{HOCN}$ zur Diskussion.

Es schien daher von Interesse zu versuchen, über die Zwischenprodukte der Cyansäurezersetzung auf einem anderen Wege, nämlich über die Papierchromatographie, neue Aufschlüsse zu erhalten, wobei wir auch die Abhängigkeit der Stabilität von Cyanatlösungen vom pH-Wert in einem breiten Bereich untersuchen konnten. Es wurden hierzu Kaliumcyanatlösungen in reinem Zustand verwendet, oder mit Citronensäure—Phosphatpuffer auf pH-Werte zwischen 3 und 12,5 gebracht, bis zu 12 Wochen bei 20° altern gelassen und in gewissen zeitlichen Abständen Tropfen daraus entnommen, um diese mit einem organischen Lösungsmittel aufsteigend zu chromatographieren. Durch Besprühen mit Anfärbereagentien, welche zum Teil neu erprobt werden mußten, wurden die Zersetzungsprodukte identifiziert.

Wenn auch ein geringer Einfluß des Fließmittels auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nicht auszuschließen ist, so war er doch, wie die Versuchsergebnisse zeigen, gegenüber dem Einfluß des pH-Wertes zu vernachlässigen. Aussagen über den Verlauf der Zersetzung lassen sich auf Grund der Größe der Anfärbeflecke und ihres Auftretens oder Verschwindens bei bestimmten pH-Werten machen.

Die wesentlichen Ergebnisse waren folgende:

⁸ J. O. Masson, Z. physik. Chem. **70**, 303 (1910).

⁹ P. A. H. Wyatt und H. L. Kornberg, Trans. Faraday Soc. **48**, 454 (1952).

Die Bildung von Harnstoff konnte bei allen untersuchten pH-Werten nachgewiesen werden und zwar eindeutig mit zunehmenden pH-Wert abnehmend, bzw. erst nach immer längerer Zersetzungszeit.

Die Bildung einer zweiwertigen Säure, bzw. ihres Anions, welche nach der Zusammensetzung des Systems nur Dicyansäure sein kann, wurde bestätigt. Schließlich konnten Aussagen über die praktische Stabilität der Cyansäure gewonnen werden, welche sich in groben Zügen durch folgende Tabelle ausdrücken lassen.

Tabelle 1. Zerfall einer 0,2*m*-Cyanatlösung bei 20° zur Hälfte

pH	Tage
4	0,5
5	1,5
6	3
7	5,5
8	10
9,4	20
11	35
12,5	65

Die für eine auf pH = 9,4 gepufferte Lösung erhaltenen Werte stimmen etwa mit denen einer ungepufferten überein.

Experimenteller Teil

1. Ausgangsstoffe

a) KOCN. Herstellung nach *Scattergood*¹⁰. Beim Umkristallisieren wurde jedoch statt bei 50° Eisessig bei 20° verd. Essigsäure zugesetzt, um Zersetzung zu vermeiden. Ausfällung nadelförmiger Kristalle durch tropfenweises Zugabe von Äthanol.

Der bisher nicht angegebene Schmelzpunkt wurde im Mikroskop zu 318° bestimmt. Im Bereich von 6° unter dem Schmelzpunkt bis zu diesem scheinen zwei polymorphe Umwandlungen vor sich zu gehen.

b) NH₄OCN. Die Substanz, welche sich auch schon unter dem Schmelzpunkt (von ca. 80°) in Harnstoff umwandeln soll, wurde nach *Huttner* und *Knappe*¹¹ durch Einleiten von NH₃ in eine Lösung von HOCN in Äther bei — 60° hergestellt und baldmöglichst für die Testversuche verwendet.

c) KCOONH₂. Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an *Bernard*¹² durch doppelte Umsetzung von NH₄COONH₂ mit KNO₃ in flüssigem NH₃ und

¹⁰ A. *Scattergood*, Inorg. Synth. **2**, 87 (1946).

¹¹ K. *Huttner* und S. *Knappe*, Z. anorg. allgem. Chem. **190**, 33 (1930),

¹² M. *Bernard*, Ann. Chim. [13], **6**, 81 (1961).

folgendes Auswaschen des Ammonnitrates mit flüssigem NH_3 , wobei eine Apparatur nach *Zintl*¹³ verwendet wurde.

d) $\text{NH}_4\text{COONH}_2$. Die Darstellung erfolgte aus mit Stickstoff verdünntem CO_2 und NH_3 unter Feuchtigkeitsausschluß; die Substanz wurde ebenfalls bald nach der Herstellung für die Testversuche verwendet.

2. Chromatographische Methodik

Es wurde aufsteigend auf S & S 2043 b oder Whatman ET 30 in Streifen von 2×30 cm in Probiergläsern gearbeitet und jeweils 0,01 ml 0,2molarer Lösung aufgetragen. Das Fließmittel war ähnlich einem von *Biberacher*¹⁴ angegebenen, jedoch unter Ersatz von NH_3 durch Pyridin angesetzt: je 30 Teile Dimethylformamid, Methyläthylketon und Isopropanol, 60 Wasser, 70 Pyridin. Die Laufzeit betrug 6 Stdn. Das Fließmittel gab keine Reaktion mit den angewandten Anfärbungsmitteln, mit Ausnahme einer geringen Anzeige auf NH_3 .

3. Anfärbungsreaktionen

Als allgemeine Substanzanzeige konnte die von *Feigl*¹⁵ angegebene Reaktion durch Besprühen mit AgNO_3 — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und folgende Belichtung (am besten Sonnenlicht) verwendet werden, bei nicht zu niederen pH-Werten. Der Cyanatnachweis wurde mittels Durchziehens des Streifens durch alkohol. Benzidinlösung und Besprühen mit Kupferacetat durchgeführt (Rotviolettfrärbung). Während diese Reaktion in Lösung bekannt ist¹⁶, ist die im gleichen Verfahren durch Cyanurat erzielte Ziegelrotfrärbung bisher weder als Tüpfelreaktion noch sonst beschrieben. Für Cyanursäure wurden auch die an sich bekannten Reaktionen mit HgCl_2 und mit AgNO_3 dem chromatographischen Nachweis angepaßt.

Neu entwickelt wurde auch ein Farbnachweis von Harnstoff mit Natriumwismutthiosulfat, es ergibt sich ein Braunrot, während eine gelbe Frärbung mit Kalium bekannt ist¹⁷. Außerdem wurde für Harnstoff der Nachweis durch Gelbfärbung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd verwendet. Für Carbonat wurde die gelbgrüne Frärbung der Benzidin—Kupfer-Reaktion, wie oben durchgeführt, benutzt.

Für NH_3 wurden unter Anpassung für den chromatographischen Nachweis verwendet: Thymol—Hypobromit, p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid¹⁸, Silbernitrat—Formaldehyd, Nessler's Reagens, durch Tauchen im Gemisch mit 1,5proz. KJ-Lösung und Natrium-Silber-Hexanitrocobaltat; dieses auch für Kalium, für welches auch Natriumwismutthiosulfat und Natrium-tetrathiosulfatocobaltat verwendet werden konnten.

¹³ E. *Zintl* und O. *Kohn*, Ber. Dt. Chem. Ges. **61**, 195 (1928).

¹⁴ G. *Biberacher*, Z. Anorg. Chem. **88**, 285 (1956).

¹⁵ F. *Feigl*, Mikrochemie **13**, 135 (1933).

¹⁶ J. *Fearon*, J. Biol. Chem. **70**, 787 (1926).

¹⁷ A. *Carnot*, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 1434 (1876).

¹⁸ E. *Riegler*, Chemiker-Ztg., Repert. **21**, 307 (1897).

Dicyanat wurde durch eine graublaue Färbung bei der Benzidin—Kupfer-Reaktion, grauviolette Färbung mit $(\text{Na}, \text{Ag})_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ und die NH_3 -Reagentien nach Zersetzung nachgewiesen. Carbaminat konnte nur durch letztere nachgewiesen werden.

4. R_f -Werte

Das angegebene Fließmittel trennt auch die Salze gleicher Anionen mit verschiedenem Kation gut. Es ergaben sich durch Testversuche bzw. Schlüsse aus den Versuchsergebnissen folgende R_f -Werte:

KOCN	0,48	$\text{K}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0,44	$\text{K}_3(\text{OCN})_3$	0,40
NaOCN	0,61	$\text{Na}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$	0,56	$< (\text{HOCN})_3$	0,80
NH_4OCN	0,74	$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$\sim 0,70$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0,64
HOCN	0,84	$\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$	$< 0,80$		
KCOONH_2	0,24	K_2CO_3	0,09		
NaCOONH_2	0,34	KHCO_3	0,11		
$\text{NH}_4\text{COONH}_2$	0,44	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0,29		
		NH_4HCO_3	0,31		

Cyanurat konnte bei den Zersetzungsversuchen nicht, Carbamat nicht direkt nachgewiesen werden. Allgemein läßt sich Carbaminat von Carbonat trennen, indem man letzteres durch Zusatz von CaBr_2 am Startpunkt fixiert.

5. Pufferlösungen

Sie wurden nach *McIlvaine* aus Citronensäure und Na_2HPO_4 bzw. NaOH zusammengestellt. Für die Überprüfung des Verhaltens der Pufferionen am Chromatogramm wurde zunächst ein Universalindikator verwendet, dann die oben unter 3. angegebenen Reagentien. Benzidin—Kupferlösung reagiert nur unter schwacher Färbung mit Citrat und Phosphat. Das rascher wandernde Natrium ersetzt bei Versuchen mit KOCN das Kalium und dieses blieb vielfach mit den langsam wandernden Ionen knapp über bzw. auf dem Startpunkt.

6. Ungepufferte Kaliumcyanatlösung

Die Chromatogramme dieser 0,2*m*-Lösung zeigten folgendes Bild:

Der runde Fleck von KCNO bei $R_f = 0,48$ ist bis zum Alter der Lösung von 5 Wochen von einem Ring, welcher NH_4^+ enthält umgeben, in der sechsten Woche verschwindet dieser und bald auch der Cyanatfleck. Solange dieser vorhanden ist, zeigt er einen Vorläufer bis etwa 0,80, welcher die Cyansäure andeutet. Ab der 2. Woche erscheint von 0,25 nach abwärts ein ständig sich nach unten vergrößernder Schweif, welcher HCO_3^- und CO_3^{2-} anzeigt. Knapp unter dem Cyanatfleck tritt, am stärksten nach 4 Wochen, ein Fleck auf, den wir dem Dicyanat, hier evtl. mit Carbaminat vermischt, zuordnen müssen (vgl. Abschn. 8). Harnstoff läßt sich erst nach zwei Wochen schwach, dann immer stärker nachweisen. Der Verlauf der gesamten Zersetzung läßt sich, sofern man die Lage der einzelnen Stoffe

durch die Spezialreagentien festgestellt hat, durch einen Universalindikator gut erkennen, wo sich die Carbonatzone durch pH 9 bis 8,5, der Cyanatfleck mit 6,5 und darüber weiter abnehmende pH-Werte zeigen und nach 11 Wochen nur mehr die unterste Zone deutlich auftritt. Am oberen Ende zeigt sich konstant pH 4,5.

7. Gepufferte Cyanatlösungen

Bei pH = 3 ist sofort nach dem Auflösen kein Cyanat mehr feststellbar. Nach 4 Stdn. ist auch die Cyansäure fast verschwunden. Der Cyanatfleck tritt bei pH 5 zum ersten Mal auf und ist nach zwei Tagen gerade noch nachzuweisen. Der Zersetzungsgrad entspricht etwa einer 6 Wochen alten pufferfreien KCNO-Lösung, bei pH 6 ist dieser Zustand nach etwa 4 Tagen erreicht, bei pH 7 nach 10 Tagen. (Hier ordnet sich gut ein von *Gottlieb*¹⁹ angegebener Wert ein, wonach eine Cyanatlösung von pH = 7,3 nach 17 Tagen zu 91% zersetzt ist.) Bei pH 8 ist die Lösung erst nach 18 Tagen so weit zersetzt. Die auf pH 9,4 gepufferte Lösung entspricht, abgesehen von den durch Ersatz des K durch Na und die Anwesenheit der zusätzlichen Ionen gegebenen Änderungen, der pufferfreien Lösung. Bei pH 11 ist die Zersetzung schon stark gehemmt, nach 18 Tagen kann man kaum eine Verkleinerung des Cyanatflecks feststellen, erst nach 11 Wochen ist die Zersetzung vollständig. Bei pH 12,5 ist zu dieser Zeit erst der Zustand einer 5 Wochen alten pufferfreien Lösung erreicht.

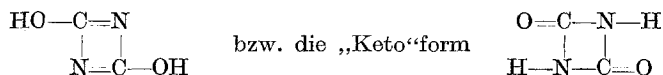
8. Dicyansäure

In allen untersuchten pH-Bereichen wurde eine V-förmig wandernde Substanz festgestellt, welche mit dem Benzidin—Kupfer-Reagens grau bis graublau, mit $(\text{Na}, \text{Ag})_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ in dunklem Feld grauviolett oder grau, mit AgNO_3 — $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ rotbraun bis violettbraun erscheint. In der pufferfreien KNCO-Lösung liegt diese Substanz bei $R_f = 0,44$, wo übrigens auch Ammoncarbaminat aufscheinen könnte. In den gepufferten Lösungen, wo NaOCN mit $R_f = 0,56$ vorliegt, ist der V-förmige Fleck aber ebenfalls knapp unter diesem zu finden, kann also nicht Ammoncarbaminat sein. Außerdem findet sich dieselbe Fleckform auch knapp unter dem Cyanatfleck des NH_4CNO , also unter jedem Cyanat in kurzem Abstand, so daß er von einem anderen Anion als Carbaminat, welches kleinere R_f -Werte zeigt, herrühren muß.

Es ist ferner für den Charakter der Substanz bezeichnend, daß ihr R_f -Wert mit steigendem pH-Wert sinkt. Die Differenz der R_f -Werte für NaOCN und die V-förmige wandernde Substanz beträgt bei pH = 5 0,03, bei pH = 12,5 aber 0,075 R_f -Einheiten. Solche Abhängigkeit ist charak-

¹⁹ E. *Gottlieb*, *Biochem. J.* **20**, 1 (1926).

teristisch für Ionen mehrbasischer Säuren. Da es sich im gegebenen Falle nicht um Cyanursäure handelt, kommt nur Dicyansäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2$) in Frage, der man, da sie eine zweibasische Säure ist, die Strukturformel



zuteilen muß. Da kristallisierte Di-isocyansäurederivate, welche der letzteren Formel entsprechen, bekannt²⁰ sind, besteht kein Hindernis gegen die Annahme der Existenz dieser Verbindung, welche bisher allerdings nach *Davis* und *Blanchard*²¹ als NH_2CONCO bzw. nach *Amell*⁵ als NH_2COOCN formuliert wurde und dann keinen Säurecharakter hätte.

²⁰ *C. J. Bowen*, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 2931.

²¹ *P. L. Davis* und *K. C. Blanchard*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1806 (1929).