

170. Heinr. Baumhauer: Ueber die Affinität des Broms zum Sauerstoff.

(Eingegangen am 9. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. J. Thomsen hat kürzlich in einem Aufsätze „über die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod“ (d. Ber. S. 429) aus thermochemischen Messungen gefolgert, dass im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Bromsäure bedeutend geringer sei als diejenige, welche sich bei der Chlorsäure zeigt. Er sagt selbst, dass dieses Resultat wohl etwas unerwartet sei. In der That findet man in einzelnen Lehrbüchern der Chemie die Angabe, das Brom triebe das Chlor aus der Chlorsäure unter Bildung von Bromsäure aus. So heisst es z. B. in Roscoe's kurzem Lehrbuche, Braunschweig 1871, S. 34: „Setzt man Brom zu einer Lösung von Kaliumchlorat, so entweicht das Chlor und wird durch Brom ersetzt; während also Chlor das Brom aus der Wasserstoffverbindung verdrängt, findet das Umgekehrte bei der Oxy-säure statt.“

Ich habe nun eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Brom erhitzt, konnte aber nach dem Eindampfen neben chlorsaurem Kali kein bromsaures Kali nachweisen. Ebenso wenig erhielt ich bromsaures Kali beim Zusammenbringen von Bromwasser mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von wenig Salpetersäure. Beim Jod begünstigt nämlich unter sonst gleichen Umständen ein Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure die Bildung von jodsaurem Kali.

Es scheint mir hiernach festzustehen, dass die Verwandtschaft zwischen Brom und Sauerstoff wirklich geringer ist als diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff.

171. M. Nencki: Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Sulfoharnstoff mit der äquivalenten Menge von Cyanquecksilberlösung, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes aus, welcher ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse mit der Formel:

$CSN_2H_4C_2N_2Hg$ übereinstimmende Zahlen ergab:

(ber. Hg 61.0 gef. 61.4. ber. S 9.75 gef. 9.81).

Der in kaltem Wasser nur wenig lösliche Körper lässt sich aus heissem nicht umkrystallisiren, indem beim Erwärmen der wässrigen Lösung ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber sich bil-

det und zugleich der Geruch nach Blausäure auftritt. Wird die wässrige Lösung des Salzes bis zur vollständigen Entschweflung gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten der vom Metallsulfid abfiltrirten Lauge glänzende, prismatische Krystalle eines Körpers, der durch die Analyse und Schmelzpunktbestimmung mit Leichtigkeit als identisch mit dem von J. Haag aufgefundenen und später von A. W. Hofmann¹⁾ als Entschweflungsprodukt des Sulfoharnstoffs erkannten Dicyanamid erkannt werden konnte. Die Zersetzung der Cyanquecksilberverbindung erfolgt demnach nach folgender Gleichung:

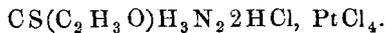


und das so entstandene Cyanamid geht dann durch Polymerisation in das Dicyanamid über. Die Entschweflung der Sulfoharnstoffe mittelst Cyanquecksilber ist eine sehr glatte. Ich habe auf die Weise grössere Quantitäten von Dicyanamid dargestellt und hoffe demnächst über einige Derivate desselben berichten zu können.

Sulfoharnstoff wird vom Essigsäureanhydrid beim gelinden Erwärmen mit Leichtigkeit gelöst und erstarrt beim Erkalten der heissen Lösung zu einer gelben krystallinischen Masse, welche aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt, zuletzt farblose Prismen lieferte. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel des monoacetylrten Sulfoharnstoffs: $\text{CS}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{H}_3\text{N}_2$

	Versuch.		Theorie.
C	30.25 pCt.	C ₃	30.50 pCt.
H	5.41	H ₆	5.08
N	23.52 und 23.94	N ₂	23.72
S	27.27	S	27.11
—		O	13.56

Der acetylrte Sulfoharnstoff löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Er schmilzt bei 115° (uncorrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches im Wasser schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung



Beim Erhitzen des Acetylsulfoharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid destillirt ein stechend riechendes im Wasser untersinkendes Oel über. Die dabei auftretende starke Verkohlung und in Folge davon nur wenig ergiebige Ausbeute verhinderten mich indessen bis jetzt an einer genaueren Untersuchung dieser Substanz.

In dem diesjährigen Märzhefte der Liebig'schen Annalen findet sich eine Notiz von Volhard über den von Maly aus Chloressigsäure und Sulfoharnstoff erhaltenen Chloracetylsulfoharnstoff. Unab-

¹⁾ Diese Berichte II, S. 606.

hängig von Maly und Volhard habe ich ebenfalls den Chloracetyl-sulfoharnstoff dargestellt und analysirt. Erst nachdem ich die Kenntniss von der Maly'schen Entdeckung erhalten, habe ich die weitere Untersuchung dieses Körpers aufgegeben.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

172. Victor Meyer und H. Haffter: Ueber Chloralbestimmung.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schädlichen Verunreinigungen, welche nicht selten in dem aus chemischen Fabriken oder Apotheken bezogenen Chloralhydrat vorkommen, legten den Wunsch nahe, eine bequeme Methode zur quantitativen Ermittlung des Gehaltes eines vorliegenden Präparates an reinem Chloral festzustellen. Die im folgenden beschriebene Methode ist so einfach, dass sie jeder Apotheker ohne andere Hilfsmittel, als die zur Alkalimetrie erforderlichen, in wenigen Minuten ausführen kann. Da dieselbe sehr gute Resultate liefert, so halten wir es nicht für überflüssig, dieselbe auch weiteren Kreisen bekannt zu machen.

Da sich Chloralhydrat mit wässrigen Alkalien glatt zu Chloroform und Ameisensaurem Salz umsetzt, gemäss der Gleichung



so neutralisirt offenbar 1 Mol. Chloralhydrat genau 1 Mol. Natron, oder 165.5 Grm. Chloralhydrat neutralisiren 1000 CC. Normalnatronlauge. Trägt man also eine gewogene Menge des zu untersuchenden Präparates in ein abgemessenes Volumen überschüssiger Normalnatronlauge und bestimmt das überschüssige Natron durch Zurücktitriren mit Normalsalzsäure, so ergibt sich das verbrauchte Natron, und aus ihm die vorhandene Menge Chloralhydrat ohne weiteres, nach der Gleichung

$$x = \frac{(a - b) 165.5}{1000} \text{ Grm.}$$

wenn a die angewandte Anzahl CC. Normalnatron, b die zum Zurücktitriren erforderlichen CC. Normalsalzsäure bedeuten.

Wir haben festgestellt, dass die Zersetzung des Chloralhydrats durch Normalnatron augenblicklich mit quantitativer Schärfe verläuft. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ Normalnatron erfolgt sie erst beim Erhitzen und auch so kaum vollständig; dies Reagens ist daher nicht geeignet.

Zu den Versuchen wurde schön krystallisirtes, von Merck in Darmstadt bezogenes Chloralhydrat verwandt. Vor dem Versuch wurde es, um eine Spur Feuchtigkeit zu entfernen, eine Stunde im Exsiccator getrocknet. Will man Resultate erzielen, deren Fehler