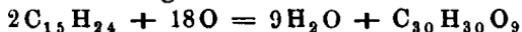


der Formel $C_{30}H_{30}O_9$ (C 67.41 pCt., H 5.61 pCt.) anpassen und den meinigen (C 66.85 pCt., H 5.75 pCt.) Differenzen obwalten, anderentheils ich mich überzeuge, dass das früher von mir zu jenen Analysen verwendete Material trotz mehrfacher Umkrystallisation noch eine kleine Menge anorganischer Bestandtheile zurückgehalten hatte, was mir damals entgangen war. Meine neueren Analysen haben daher im Durchschnitt 0.5 pCt. C mehr ergeben als die früheren und stehe ich daher nicht an, die von Heldt vorgeschlagene Formel $C_{30}H_{30}O_9$, welche nach der Gleichung



sich als ein einfaches Oxydationsprodukt vom Cubebenöl ableitet, zu acceptiren.

53. Ernst Schmidt. Ueber Einwirkung von CO_2 auf wässrige Ammoniakflüssigkeit.

(Eingegangen am 3. Februar.)

Beschäftigt in letzterer Zeit mit Versuchen, denen der Harnstoff als Ausgangsmaterial diente, habe ich versucht diesen Körper auf einem schnelleren Wege zu gewinnen, als es nach der bisherigen Methode aus cyansaurem Ammoniak der Fall ist. Ich benutzte hierzu das von Berthelot¹⁾ entdeckte und nach dem Verfahren von Kretschmar²⁾ durch Einwirkung von Kohlenoxysulfid auf alkoholisches Ammoniak mit Leichtigkeit in beliebigen Mengen zu erhaltende oxysulfocarbaminsaure Ammoniak, welches, wie Berthelot und später Kretschmar und Fleischer³⁾ zeigen, leicht in Harnstoff und Schwefelwasserstoff zerfällt. Am meisten scheint sich das schon von Berthelot angewendete Bleiweiss zu dieser Entschweflung zu empfehlen, denn löst man das oxysulfocarbaminsaure Ammoniak in kaltem Wasser und versetzt die Lösung ohngefähr mit dem dreifachen Gewicht von mit Wasser angeschütteltem Bleiweiss, so macht sich die Einwirkung durch einer intensiven Schwärzung bemerkbar und ist bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit — sobald die Entwicklung von Kohlensäure beim Umschütteln aufhört — beendet. Nach dem Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit bleiben reichliche Mengen reinen Harnstoffs zurück.

Bei dieser Gelegenheit habe ich Kohlenoxysulfid auch auf eine concentrirte wässrige Lösung von Ammoniak einwirken lassen, um zu sehen, ob auch hier eine der alkoholischen Flüssigkeit entsprechende Reaction stattfindet, oder ob, wie es nach den Angaben von Flei-

¹⁾ Annal. d. Chem. 148, S. 266.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 7, 474.

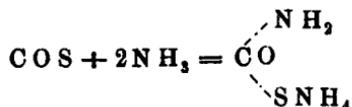
³⁾ Diese Ber. IX, 436.

scher ¹⁾ den Anschein hat, hier nur kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium gebildet wird. Der Versuch hat erstere Vermuthung bestätigt.

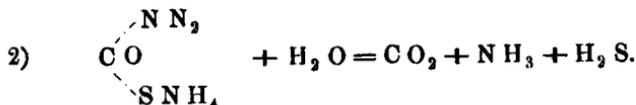
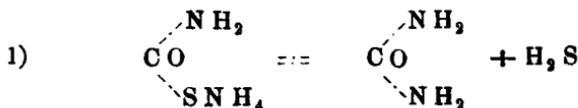
Leitete man Kohlenoxysulfid, nach den Angaben von Than ²⁾ dargestellt und gereinigt, in starke wässrige Ammoniakflüssigkeit ein, so wird dasselbe reichlich unter ällmäßig auftretender schwacher Gelbfärbung absorbtirt. Wird die immer noch stark ammoniakalische Flüssigkeit in flachen Glasschalen (grossen Ubrgläsern) verdampft, so verflüchtigen sich kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium und es bleibt Harnstoff in der charakteristischen Form zurück.

Der Bildung des Harnstoffs, kohlen-sauren Ammoniaks und Schwefelammonium geht die des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks voraus. Denn leitet man das Kohlenoxysulfid in eine auf 0° abgekühlten wässrigen Ammoniaklösung, so wird es reichlich absorbtirt, ohne dass kohlen-saures Ammoniak durch Barytwassers, noch Schwefelammonium durch die Färbung oder Reagenzpapier wahrzunehmen ist und erst wenn die so erhaltene Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt wird, oder schneller beim Erwärmen, tritt eine Zersetzung in jener Weise auf.

Es vereinen sich somit auch in wässriger Lösung ein Molekül COS mit 2 Molekül NH₃ nach der Gleichung:



zu oxysulfocarbaminsaurem Ammoniak, welches dann einestheils in Harnstoff und Schwefelwasserstoff, anderentheils unter Wasseraufnahme in kohlen-saures Ammoniak und Schwefelammonium zerfällt:



Letztere Reaction tritt vollständig in den Hintergrund gegen erstere, wenn man die mit Kohlenoxysulfid in der Kälte gesättigte Ammoniaklösung sofort mit frisch gefälltem Bleihydroxyd oder mit Wasser angeschütteltem Bleiweiss ohne Anwendung von Wärme be-

¹⁾ Diese Ber. IX, 989.

²⁾ Annal. d. Chem. Sup. V, 236.

handelt, so dass nach dem Filtriren und Eindampfen der Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Harnstoff zurückbleiben.

Selbst sogar wenn die Sättigung des wässrigen Ammoniak mit Kohlenoxysulfid bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wird, sind anfänglich nur geringe Mengen von Zersetzungsprodukten des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks vorhanden, die Hauptmenge desselben also noch intact.

Wenn sich letzterer Versuch auch nicht zur Darstellung grösserer Mengen von Harnstoff eignete, so dürfte er doch einestheils seiner schnellen und leichten Ausführbarkeit andererseits der charakteristischen Gestalt wegen, in welcher so der Harnstoff gleich nach dem einfachen Eindampfen zurückbleibt, sich als Vorlesungsversuch ¹⁾ sowie zur schnellen Gewinnung kleiner Quantitäten dieses Körpers empfehlen.

Ich habe so stets den Harnstoff nach dem Eindampfen auf grossen Uhrgläsern zur annähernden Syrupconsistenz und allmähligem Erkaltenlassen in mehr als zolllangen Nadeln erhalten, die nur hier und da, wenn die mit Kohlenoxysulfid behandelte Ammoniaklösung direct eingedampft war, von einer kleinen Menge Schwefelammonium oder Schwefel ein wenig gelblich gefärbt sind.

Vielleicht dürfte auch hier der Harnstoffbildung die des isomeren cyansauren Ammoniaks vorausgehen, welches sich ja nach den Versuchen von Fleischer bildet, sobald oxysulfocarbaminsaures Ammoniak bei niederer Temperatur durch Quecksilberoxyd entschweifelt wird und welches auch bei analoger Behandlung mit Bleioxydhydrat oder Bleiweiss zu entstehen scheint.

Wenigstens enthielt die mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat entschweifelte und von Spuren Kohlensäure befreite Flüssigkeit einen Körper, welcher auf Zusatz von Säuren lebhaft Kohlensäure entwickelte, eine Erscheinung, welche dagegen nicht beobachtet wurde, sobald die Flüssigkeit einige Zeit gelinde erwärmt worden war.

54. Ernst Schmidt: Kleinere Mittheilungen.

(Eingegangen am 3. Februar.)

I. Ueber Bromoform.

Ueber das specifische Gewicht des Bromoforms finden sich in den Lehrbüchern zwei Angaben, welche wesentlich differiren, indem nach der einen dasselbe 2.13 (Löwig, Annal. d. Chem. 3, 295) nach der anderen 2.90 bei 12° (Cahours, Annal. d. Chem. 63, 352) beträgt. Eine Wiederholung der Bestimmung des specifischen Gewichts eines

¹⁾ Hierzu genügt das Eindampfen, ohne Entschweifung mit Bleiweiss.