

Mengen, die ich qualitativ sicher nachweisen konnte, nicht wägbare sind, resp. innerhalb der üblichen Fehlergrenzen sehr genauer Analysen liegen. Diese stets gefundenen Spuren von Chromat waren indessen bei meinen Versuchen nicht Calcium-, sondern Kaliumchromat, wie spectralanalytisch sicher nachgewiesen wurde. Sie stammen offenbar aus dem analysirten Kaliumbichromat selbst. Es ist ja eine oft beobachtete Thatsache, dass Niederschläge von der Beschaffenheit des Chromoxydhydrats Spuren von Alkalien hartnäckig zurückhalten.

Dass der Fehler der Analysen des Hrn. Wilm von aufgelöstem Glas herrührt, halte ich für unwahrscheinlich. Wenn man nämlich die Fällung mit Ammoniak nicht im Becherglas, sondern in einer Platinschale vornimmt, so findet man in dem geglühten und gewogenen Chromoxyd ebenfalls deutlich nachweisbare Spuren von Chromat, und zwar in nicht geringerer Menge wie beim Arbeiten in Glasgefäßen. Um während des ganzen Versuchs jede Anwendung von Glas auszuschliessen, führte ich eine Operation von Anfang bis zu Ende im Platingefäß aus. Ich reducirte eine Portion Kaliumbichromat in einer Platinschale mit schwefeliger Säure, welche durch ein Platinrohr eingeleitet wurde und fällte die zum Kochen erhitzte Chromoxydlösung in der Platinschale mit Ammoniak; letzteres war erhalten durch Einleiten von Ammoniakgas mittelst eines Platinrohrs in destillirtes Wasser, das sich in einem Platintiegel befand. Das auf diese Art erhaltene Chromoxyd zeigte nach dem Glühen eben so deutlich wie bei den anderen Versuchen die Anwesenheit von Chromat Spuren.

In welcher Weise sich die Differenzen in den Resultaten von Hrn. Wilm und mir erklären, vermag ich nicht zu sagen; es wäre vielleicht möglich, dass Hr. Wilm bei seinen Versuchen eine leichter angreifbare Glassorte benutzt hat, wie ich. Ich will deshalb nicht unterlassen hinzuzufügen, dass die von mir gebrauchten Bechergläser aus der Hütte der Compagnie Siegwart in Hergyswyl am Vierwaldstädter See stammen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

277. Hugo Schiff: Ueber Acroleïnarnstoff.

(Eingegangen am 12. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unter dieser Aufschrift beschreibt Hr. A. R. Leeds (diese Berichte XV, 1159) das Acrylureid $\text{CO}(\text{NH})_2\text{C}_3\text{H}_4$ und bespricht dabei eine meiner früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand (Ann. Chem. Pharm. 151, 203) in einer Weise, welche mich vermuthen lässt, dass ihm nicht das Original, sondern vielleicht nur ein unrichtiger Auszug vorgelegen habe; anderenfalls wäre er gewiss nicht in die

irrhümlichen Angaben verfallen, welche sich in seiner Mittheilung vorfinden.

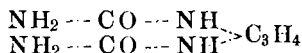
Hr. Leeds bespricht zunächst das Produkt, welches ich direkt durch Einwirkung von Acrolein auf Harnstoff erhalten hatte. Es war dies, wie ich a. a. O. angebe, ein Mischprodukt, von dessen Analyse auch Hr. Leeds sagt, »dass sie, wie nicht anders zu erwarten, keine genügenden Resultate gab«.

Dann fährt Hr. Leeds fort:

»Bei den Analysen von Produkten anderer Bereitung, welche theils bei gewöhnlicher, theils bei höherer Temperatur vorgenommen war, erhielt Hr. Schiff sehr verschiedene Resultate, bei welchen der Kohlenstoff zwischen 44 und 47 pCt., der Wasserstoff zwischen 6.9 und 7.1 schwankte. Nichtsdestoweniger schloss er, dass die Substanz Acryldiureid sei, welches 38 pCt. Kohlenstoff und 6.3 pCt. Wasserstoff enthält.«

Diese Angabe ist nun vollends unrichtig. Diese »Produkte anderer Bereitung« sind eben dieselben, welche ich direkt mit Acrolein und Harnstoff erhalten habe und gerade von diesen gebe ich auch an, dass die Analysen keine genügend übereinstimmenden Resultate geliefert hätten. Am allerwenigsten konnte ich aber aus jenen Analysen zu dem Schluss gelangen, dass ein Körper mit 38 pCt. Kohlenstoff vorgelegen habe und eine solche Angabe ist auch a. a. O. nirgends zu finden. Ich deute im Gegentheil darauf hin, dass die analysirten Substanzen vielleicht ein mit Acrylharz (mit 60 pCt. Kohlenstoff) innigst gemengtes Diacryltriureid (mit 42.2 pCt. Kohlenstoff) gewesen sein könne, ohne mich aber, angesichts der auch hiervon bedeutend abweichenden Analysen, bestimmt hierfür auszusprechen. Ich gebe von diesem Mischprodukt noch an, dass es von einem porcellanartigen Umsetzungsprodukt des Acroleins innigst durchzogen sei, »aber an einzelnen Stellen vollkommen krystallinisches Aussehen zeige«. Hr. Leeds lässt mich sagen, dass die Substanz bisweilen von völlig krystallinischem (?) Aeusseren erhalten worden sei. Das Fragezeichen, womit Hr. Leeds diese Stelle als berechtigtes Zeichen des Zweifels versieht, hätte er sich aber in eben so berechtigter Weise selbst vorbehalten dürfen, ehe er die betreffende Stelle niederschrieb.

Das Acryldiureid mit 38 pCt. Kohlenstoff



ist indessen wirklich erhalten und analysirt worden. Es ist dies das aus wässriger Lösung erhaltene Produkt. Es findet Erwärmung statt und die Verbindung setzt sich allmählich in kleinen Nadeln ab. In dem analysirten Präparat wurde 38.3 pCt. Kohlenstoff gefunden. Diese

krystallinische Verbindung hat Hr. Leeds ohne Zweifel mit dem nur an einzelnen Stellen krystallinisches Aussehen zeigenden Mischprodukt verwechselt. Die Annahme des Hrn. Leeds: »die Erklärung der abweichenden Resultate ist in der Thatsache zu suchen, dass Hr. Schiff mit einer unreinen Substanz gearbeitet hat« ist also in keiner Weise berechtigt.

Die in meiner Mittheilung in Aussicht gestellte nähere Untersuchung der bei der trocknen Destillation der Acrylureide entstehenden Produkte ist unterblieben, weil kurz nachher (diese Berichte II, 355 und 398) A. d. Baeyer seine Untersuchungen über Bildung von Picolin bei der Destillation von Acroleinammoniak veröffentlichte und bei den Acrylureiden wohl ähnliche Resultate zu erwarten waren. In dieser Weise ist nur eine gewisse Menge des bei direkter Einwirkung von Acrolein auf Harnstoff entstehenden Produkts zurückgeblieben, welches indessen im Verlaufe von 14 Jahren äusserlich eine eigenthümliche Veränderung erlitten hat. Etwa $\frac{2}{3}$ des Präparats haben sich intensiv kanariengelb gefärbt und man sieht deutlich, wie die Stückchen von einer weissen Masse durchzogen sind, so dass die gelben Stücken öfters centrale weisse Stellen zeigen und hierdurch oxalartig und fast perlmutterähnlich aussehen. Die Antheile von krystallinischem Aussehen haben dieses Aussehen sowie ihre weisse Farbe bewahrt, aber man kann jetzt auch bei diesen Stückchen, bei Vergrösserung, um so besser sehen, dass noch gelbe und porcellanartig weisse Substanz innigst beigemengt ist. Leider war gerade diese letztere, weniger cohärente Masse grösstentheils zu grobem Pulver zerfallen.

Mit einiger Mühe konnten von diesen Substanzen unter der Loupe zur Analyse genügende Mengen ausgesucht werden. Die von meinem Assistenten Dr. A. Piutti ausgeführten Analysen ergaben die folgenden Werthe:

1) Gelbe amorphe Substanz mit wenig weisser porcellanartiger Substanz durchzogen:

$$0.2505 \text{ gaben } 0.4300 \text{ CO}_2 = 0.11727 \text{ C} = 46.81 \text{ pCt.}$$

$$0.1600 \text{ H}_2\text{O} = 0.01777 \text{ H} = 7.09 \text{ pCt.}$$

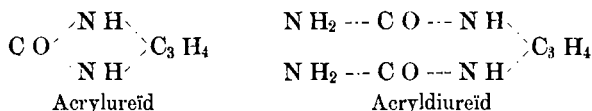
2) Weisse, anscheinend krystallinische Substanz, noch etwas amorphe weisse und gelbe Verbindung einschliessend:

$$0.2573 \text{ gaben } 0.4260 \text{ CO}_2 = 0.11618 \text{ C} = 45.15 \text{ pCt.}$$

$$0.1515 \text{ H}_2\text{O} = 0.01683 \text{ H} = 6.54 \text{ pCt.}$$

Diese Werthe stimmen im Wesentlichen mit dem früher von mir für verschiedene Präparate erhaltenen Grenzwerte überein. Im Verein mit dem inzwischen eingetretenen partiellen Farbenwechsel lassen sie aber um so deutlicher hervortreten, dass meine frühere Vermuthung, es handle sich um ein Gemenge verschiedener Verbindungen, die richtige war.

Früher habe ich es für möglich gehalten, dass das Gemenge Acrylharz und ein Triureid enthalte. Bedenkt man nun, dass eine geringe Beimengung von Acrylsalz den Kohlenharnstoff bedeutend erhöht, erwägt man ferner, dass nunmehr drei verschiedenartig aussehende Substanzen deutlich erkannt werden können, so ist die wahrscheinlichste Annahme wohl diejenige, das Gemenge enthalte nicht Diacryltriureid, sondern dessen beiden Constituenten, nämlich die beiden im reinen Zustand bekannten und analysirten Verbindungen:



mit 49 pCt. C u. 6.1 pCt. H mit 38 pCt. C u. 6.3 pCt. H.

Gemischt mit Acrylharz, nach Redtenbacher enthaltend:

60—61 pCt. Kohlenstoff und 7—7.5 pCt. Wasserstoff.

Das Acrylureid findet sich in grösserer Menge in den gelben, harten, amorphen Stückchen, das Acryldiureid mehr in dem leichter zerreiblichen, weissen, krystallinisch aussehenden Antheil.

In meiner früheren Mittheilung über condensirte Harnstoffe (Ann. Chem. Pharm. a. a. O.) habe ich für mehrere Aldehyde gezeigt, dass man bisweilen verschiedene Verbindungen erhält, je nachdem man die Aldehyde direkt, oder in wässriger, oder in weingeistiger Lösung auf Harnstoff einwirken lässt. Die mit Acrolein angestellten Versuche bezogen sich auf die beiden ersteren Fälle, während Hr. Leeds mit weingeistigen Lösungen arbeitete. Er machte dabei die Beobachtung, dass hierbei das Reaktionsprodukt durch ein in Weingeist lösliches, öliges Nebenprodukt verunreinigt ist, welches dem Produkt einen gegen 185° liegenden Schmelzpunkt verleiht. Ich habe nun etwa 15 g meines Präparats 10 Stunden lang mit der 20fachen Menge Alkohol kochen lassen. Das Präparat zeigte sich hierdurch nicht verändert. Der Alkohol hinterliess beim Abdestilliren eine sehr kleine Menge eines dicken Oeles, welches im Exsiccator zunächst einige weisse Flocken absetzte und nach einigen Tagen zu einer harten, amorphen Masse erstarrte. Dieselbe entspricht der sehr geringen Löslichkeit der Acrylureide in Alkohol. Auskochen mit grösseren Mengen von Aether führte zu demselben Resultat. Uebrigens schmelzen meine Präparate überhaupt nicht und zersetzen sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Ammoniak und von Pyridinbasen.

Da ich die früher erhaltenen Verbindungen nur mittelst Wasser und Aether ausgezogen und gereinigt habe, so meint Hr. Leeds:

»Es lag demnach an der Reinigungsmethode, welche Hr. Schiff anwandte, dass er zu irrigen Schlussfolgerungen gelangte.«

Die Thatsache lehrt indessen, dass auch dies nur eine irrige Schlussfolgerung von Seiten des Hrn. Leeds ist. Aber sehr leicht hätte er sich vor dieser und namentlich auch vor den oben bereits zurückgewiesenen anderen irrigen Schlussfolgerungen sicher stellen können, wenn er die Güte gehabt hätte, meine im Jahre 1869 veröffentlichte kurze, aber deutliche Notiz über Acrylureide im Original zu Rathe zu ziehen.

Florenz, Istituto di Study superiori.

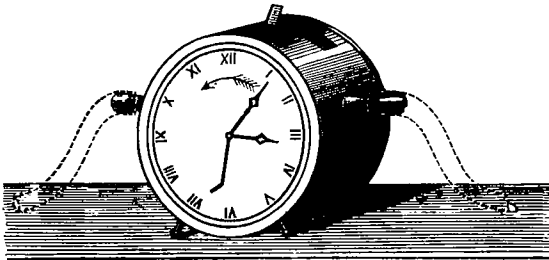
278. H. Michaelis: Automatischer Gasverschluss.

(Eingegangen am 13. Juni; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ein automatischer Gasverschluss ist bei unseren modernen Laboratoriumseinrichtungen für den Chemiker ein Bedürfniss geworden.

Nachstehend beschriebenen Apparat habe ich angegeben und im hiesigen pharmakologischen Institut der Universität (Prof. O. Liebreich) verschiedentlich erprobt. Derselbe schliesst — in die Gasleitung eingeschaltet — zu irgend einer vorherbestimmten Zeit innerhalb 12 Stunden automatisch den Gaszufluss ab und bringt dadurch die mit ihm verbundenen Flammen zum Erlöschen.

Beim Gebrauch des Apparates, welcher sich äusserlich nicht von einer gewöhnlichen Weckeruhr unterscheidet (siehe Abbildung) und der



sowohl auf den Tisch gestellt, als auch aufgehängt werden kann, werden die beiden am Gehäuse befindlichen Schlauchspitzen durch Gummischläuche in die Gasleitung eingeschaltet. Die Uhr wird aufgezo- gen und der über dem Zifferblatt befindliche Zeiger, welcher dem Weckerzeiger einer Weckeruhr entspricht, auf die Stunde und Minute gestellt, zu welcher der Gaszufluss unterbrochen werden soll.