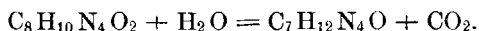


$C_8H_{14}N_4O_2$. Ber. C 48.48, H 7.07, N 28.28.
 Gef. » 47.94, 47.80, » 6.97, 6.75, » 27.96.

Trotz der Differenz im Kohlenstoff, welche wohl durch eine kleine, schwer entfernbare Verunreinigung veranlasst war, halte ich die obige Formel für genügend begründet. Die Verbindung entsteht demnach aus der Tetramethylharnsäure nach der Gleichung



Dieselbe entspricht der Bildung des Caffëidins aus dem Caffëin



Ich halte deshalb das neue Product für das Analogon des Caffëidins und nenne es Tetramethylureidin.

Es schmilzt bei 165—167° (corr. 166—168°) und verflüchtigt sich bei höherer Temperatur ohne Rücklassung von Kohle. Dabei tritt ein stechender Geruch nach Cyansäure oder Isocyanaten auf, und es destillirt eine farblose dicke Flüssigkeit, welche in Wasser leicht löslich ist.

In Wasser und Alkohol ist das Tetramethylureidin sehr leicht löslich, auch von heissem Aceton wird es ziemlich leicht aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in farblosen kleinen Prismen. Schwieriger wird es von Essigester und noch schwerer von gewöhnlichem Aether gelöst. Die wässrige Lösung reagirt nicht auf Curcuma.

Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und bisher aus Mangel an Material nicht genauer untersucht worden. Ammoniakalische Silberlösung wird durch die Substanz bei längerem Kochen reducirt.

529. H. G. Söderbaum: Ueber das Acetylen als quantitatives Reagens.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. December.)

Wie vor einiger Zeit erwähnt¹⁾, lässt sich das Acetylen sowohl zur quantitativen Bestimmung des Kupfers an und für sich, als auch zur Trennung dieses Metalls von Zink sehr vortheilhaft verwenden. Bei dem entschiedenen Vorzug, welchen dieses durch die aufblühende Carbidindustrie so leicht zugänglich gewordene Gas in mancher Hinsicht gegenüber unserem, sonst am häufigsten gebrauchten, gasförmigen Fällungsmittel — dem Schwefelwasserstoff — darbietet, schien es angemessen zu sein, die Versuche auf einige weitere Metalle auszudehnen. Es wurde dabei zunächst die Trennung des Kupfers von

¹⁾ Diese Berichte 30, 902.

Cadmium und Arsen in Arbeit genommen, und zwar mit nicht weniger günstigem Erfolg, weshalb die bisher gemachten Beobachtungen hier kurz zusammengestellt werden mögen.

Trennung des Kupfers von Cadmium.

Ausführung der Versuche. — Als Ausgangsmaterial wurde einerseits reiner krystallisirter Kupfervitriol, andererseits Cadmiumnitrat angewendet (letzteres jedesmal aus einer genau abgewogenen Quantität Cadmium dargestellt). Das Salzgemisch wurde in etwa 150 ccm Wasser gelöst, mit 10–15 ccm einer starken Lösung von schwefliger Säure und dann mit 20–25 ccm Ammoniak (0.96) versetzt. Man erwärmt nun einige Minuten auf dem Wasserbade, bis die anfangs tief dunkelblaue Flüssigkeit nur noch schwach hellblau erscheint. Aus der in dieser Weise vorbereiteten heißen Lösung scheidet sich beim Hindurchleiten von Acetylen das Kupfer sofort aus, und zwar in Form eines rothbraunen, allmählich dunkler werdenden Niederschlages. Beim Abfiltriren desselben ist Folgendes zu beachten. Da sich eine ammoniakalische Cadmiumlösung beim Verdünnen mit viel Wasser unter Umständen bekanntlich leicht trübt, und da das anwesende Ammoniumsulfid nicht immer ausreicht, um einer solchen Trübung sicher vorzubeugen, so empfiehlt es sich — besonders bei Bestimmung grösserer Cadmiummengen — den Niederschlag zwei- bis drei-mal mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit zu decantiren, welche man zuvor mit Acetylen gas gesättigt hat. Erst dann wird er auf das Filter gebracht und mit heissem Wasser ohne Verzug ausgewaschen. Die Ueberführung des Acetylenkupfers in Kupferoxyd geschah in früher angegebener Weise durch Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure und nachheriges Glühen des erhaltenen Nitrates.

Aus dem ammoniakalischen Filtrate, welches bei richtiger Ausführung vollkommen farblos ist und keine Spur von Kupfer enthält, lässt sich das Cadmium direct nach den üblichen Methoden abscheiden. Bei den unten angeführten Analysen wurde es entweder durch Schwefelammonium als Sulfuret oder mittelst Elektrolyse als Metall bestimmt. Im letzteren Falle ist selbstverständlich zuvor durch Ansäuern und Eindampfen der Flüssigkeit jede Spur von schwefliger Säure zu entfernen.

Belege. 1. 0.1711 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.2904 g Cd gaben 0.0544 g $\text{CuO} = 0.0434$ g Cu (berechnet 0.0435) und 0.2898 g Cd.

2. 0.6609 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.1556 g Cd gaben 0.2104 g $\text{CuO} = 0.1680$ g Cu (berechnet 0.1680) und 0.1998 g $\text{CdS} = 1553$ g Cd.

3. 0.4519 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.0967 g Cd gaben 0.1436 g $\text{CuO} = 0.1147$ g Cu (berechnet 0.1149) und 0.0963 g Cd.

4. 0.5975 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.0155 g Cd gaben 0.1891 g $\text{CuO} = 0.1508$ g Cu (berechnet 0.1512) und 0.0151 g Cd.

Trennung des Kupfers von Arsen.

Wenn die Säuren des Arsens ausschliesslich als Ammoniumsalze vorhanden sind, gelingt ihre Trennung von Kupfer durch Acetylen nur unvollkommen, indem der entstehende Niederschlag von Acetylenkupfer leicht eine, wenn auch geringe Menge von Arsen mitreisst. Dieser Uebelstand lässt sich indessen unschwer dadurch beseitigen, dass man eine zur völligen Sättigung der arsenigen (bezw. Arsen-) Säure genügende Quantität Alkali hinzugebt.

Die Versuche wurden somit derart ausgeführt, dass die abgewogene und in Natronlauge gelöste arsenige Säure zu einer mit schwefliger Säure und Ammoniak versetzten Kupferlösung von bekanntem Gehalt gegeben und alsdann in die (heisse) Lösung Acetylen in ziemlich raschem Strom eingeleitet wurde, bis sich das gebildete Acetylenkupfer vollständig abgesetzt hatte und die darüber stehende Flüssigkeit geklärt erschien. Das vom Acetylenniederschlag ablaufende Filtrat wurde zur Trockne verdampft, mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und schliesslich durch Magnesiumchlorid in bekannter Weise gefällt.

Belege. 1. 0.5036 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.0509 g As_2O_3 gaben 0.1602 g $\text{CuO} = 0.1279$ g Cu (berechnet 0.1280) und 0.0973 g $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = 0.0384$ g As (berechnet 0.0385).

2. 0.4072 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.1234 g As_2O_3 gaben 0.1292 g $\text{CuO} = 0.1032$ g Cu (berechnet 0.1035) und 0.1939 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.0938$ g As (berechnet 0.935).

3. 0.3970 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.1329 g As_2O_3 gaben 0.1264 g $\text{CuO} = 0.1007$ g Cu (berechnet 0.1005) und 0.2078 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1005$ g As (berechnet 0.1005).

4. 0.2517 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ und 0.2263 g As_2O_3 gaben 0.0804 g $\text{CuO} = 0.0642$ g Cu (berechnet 0.0640) und 0.3535 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 = 0.1710$ g As (berechnet 0.1715).

Das zu obigen Versuchen angewendete Acetylen gas wurde stets durch Waschen, zuerst mit Bleiacetat, dann mit saurer Sublimatlösung gereinigt. Letzteres Reagens, welches von Bergé und Reychler¹⁾ empfohlen wird, um das Acetylen von Phosphorwasserstoff vollständig zu befreien, hat sich in dieser Hinsicht als sehr vorthellhaft bewährt. Uebrigens sei bei dieser Gelegenheit erwähnt, dass nach den bisher gemachten Erfahrungen der meistens sehr kleine Gehalt des (gewaschenen) Acetylens an Phosphorwasserstoff bezüglich der Kupferbestimmungen im Allgemeinen von ziemlich geringem Belang ist. Es wurde, gerade um den Einfluss der genannten Verunreinigung näher zu ermitteln, eine Reihe von Controllversuchen angestellt, wobei die Sublimatwaschflasche aus dem Reinigungsapparate fortgelassen wurde. Allein bei wiederholter Prüfung der so erhal-

¹⁾ Bulletin de la Société chim. de Paris 3^e sér. 17, 219.

tenen Niederschläge auf einen etwaigen Phosphorgehalt fiel das Resultat in der Regel negativ aus; nur ausnahmsweise hatten sich nach längerem Stehen kaum wägbar Spuren von Phosphormolybdat abgesetzt. Es steht dies offenbar im Zusammenhang mit der schon längst bekannten Thatsache, dass sich der Phosphorwasserstoff mit Kupfersalzlösungen nur ziemlich langsam umsetzt¹⁾. Durch das un-
gemein rascher wirkende Acetylen wird somit das Kupfer der Einwirkung des obendrein äusserst verdünnten Phosphorwasserstoffs so gut wie vollständig entzogen. Immerhin dürfte es sich empfehlen, das Gas für analytische Zwecke stets möglichst rein anzuwenden.

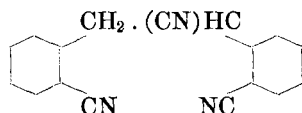
Gothenburg, im December 1897.

530. S. Gabriel und Georg Eschenbach: Ueber *o*-Dinitrocyandibenzyl.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

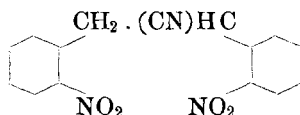
(Eingegangen am 13. December.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit Th. Posner²⁾ eine Reihe von Umsetzungen des Tricyandibenzyls



studirt, welches als Nebenproduct des *o*-Cyanbenzylcyanids bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Cyanbenzylchlorid sich bildet oder noch bequemer aus letzterem Dicyanid und *o*-Cyanbenzylchlorid erhalten werden kann.

Einen Körper analoger Constitution, der statt der beiden ortho-
ständigen Cyangruppen zwei Nitrogruppen enthält, d. i. das *o*-Dinitrocyandibenzyl



hat E. Bamberger³⁾ unter den bei der Einwirkung von Cyankalium auf *o*-Nitrobenzylchlorid entstehenden Verbindungen beobachtet.

Wie man nun aus dem Tricyandibenzyl durch Verseifung der Cyangruppen etc. eine Anhydroverbindung

¹⁾ Siehe Graham-Otto-Michaelis, Anorg. Chem. 3, 901. Pogg. Ann. 14, 188; 22, 353; 24, 321.

²⁾ Diese Berichte 27, 2492. ³⁾ Diese Berichte 19, 2637.