



Bijdrage tot de kennis der ureïden

<https://hdl.handle.net/1874/242445>

Aⁿ 192
Phys
11849

J. M. A. KRAMPS.

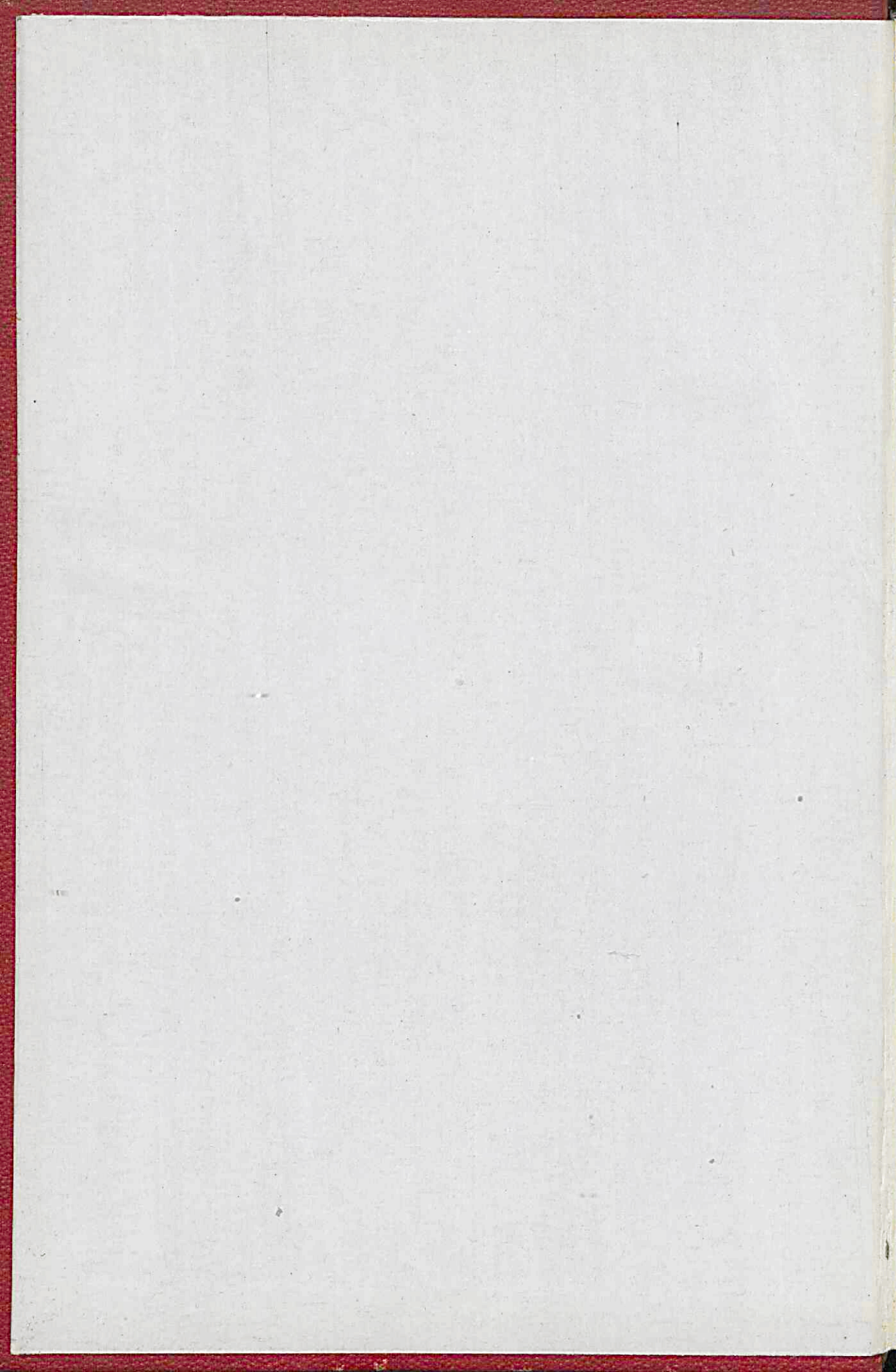
BIJDRAGE TOT DE KENNIS

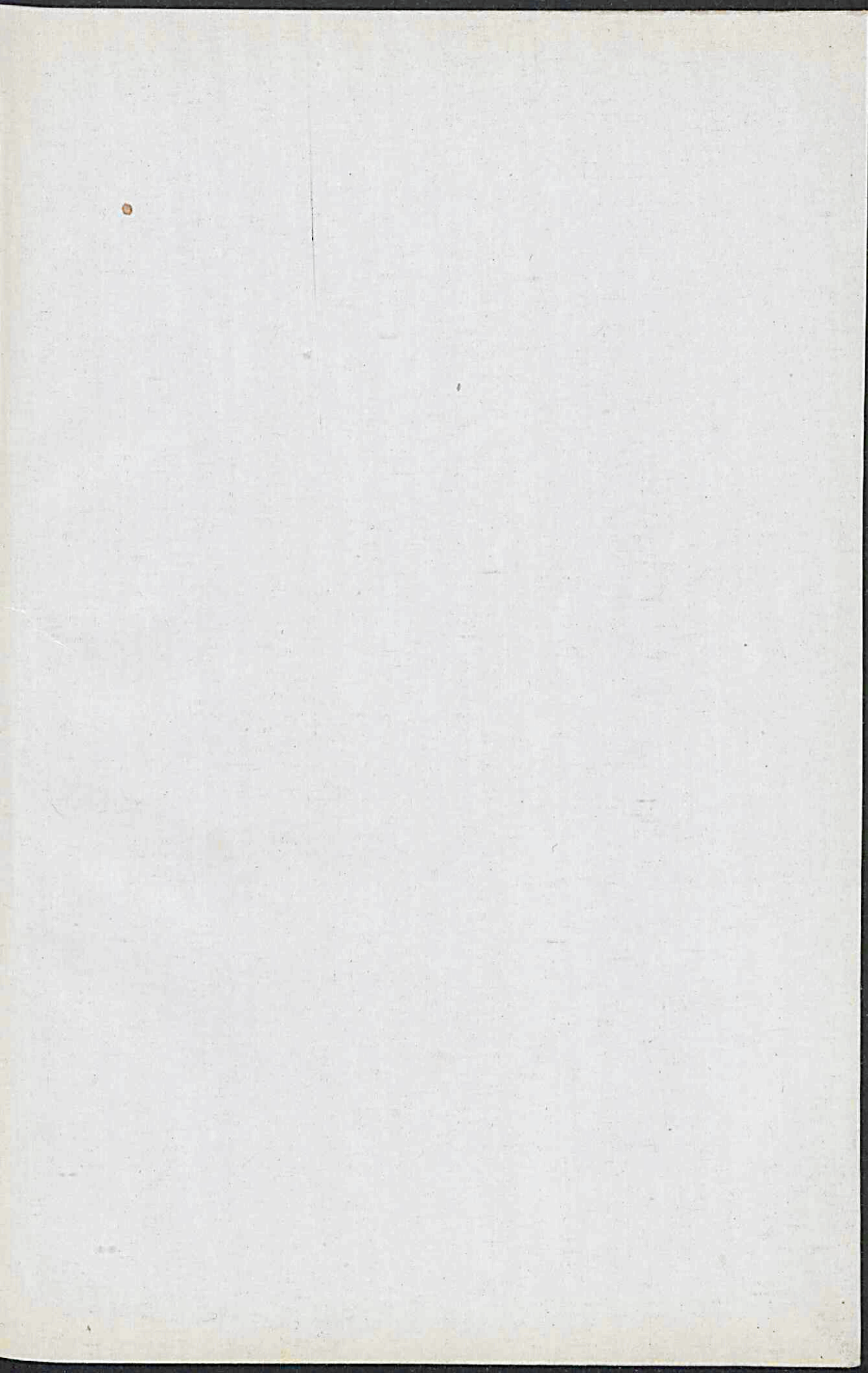
DER

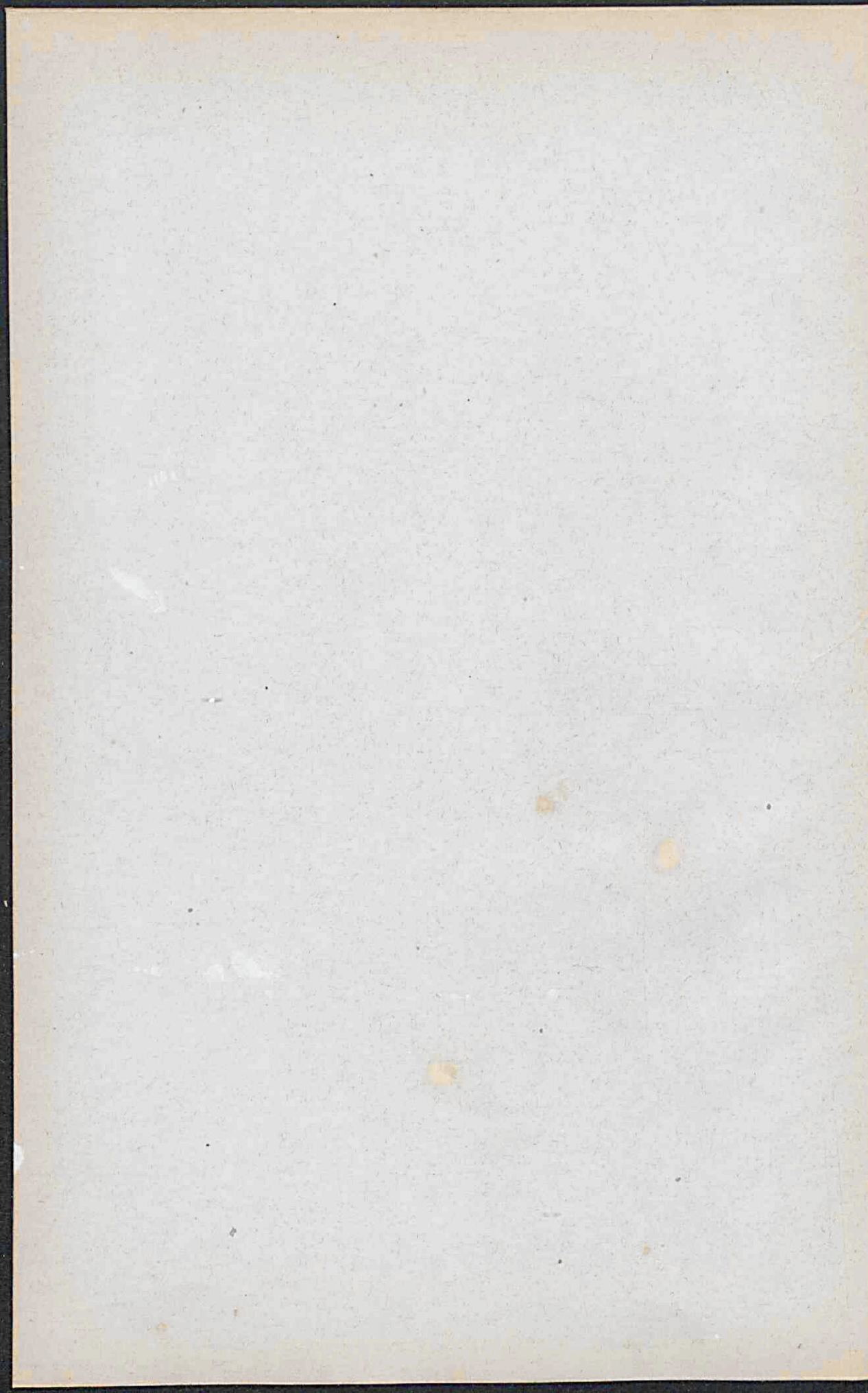
UREÏDEN.

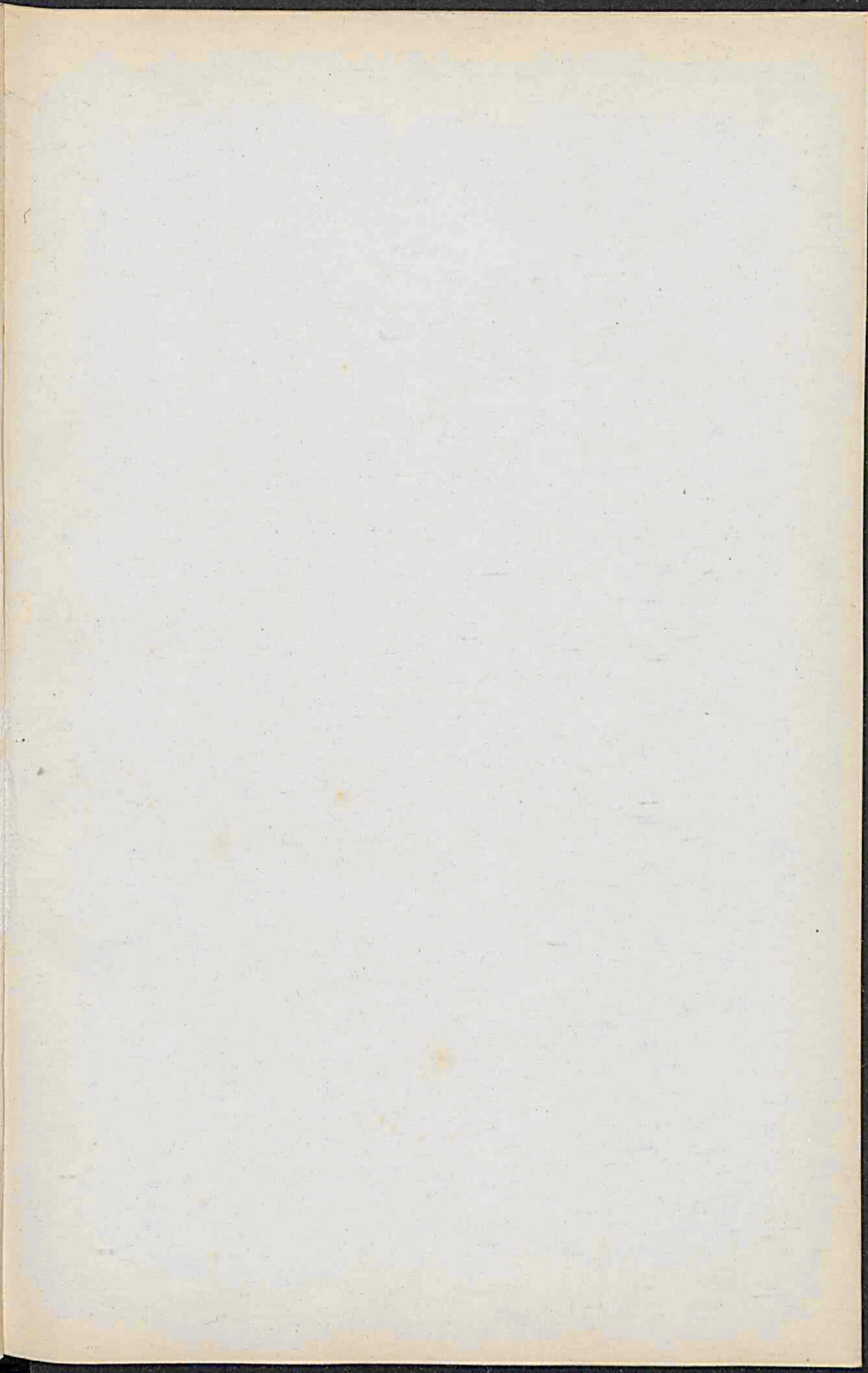
recht

9









WISSE TOE DE KENNIS

DER JUREIDEN

DE WETENSCAPEN

DE WETENSCAPEN

DE WETENSCAPEN

DE WETENSCAPEN

1875

BIJDRAGE TOT DE KENNIS
DER UREIDEN.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. E. MULDER,

Hoogleraar in de faculteit der Wis- en Natuurkunde,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT

EN OP VOORDRACHT DER WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag den 26^{sten} September 1879,

des namiddags te 3 uren,

DOOR

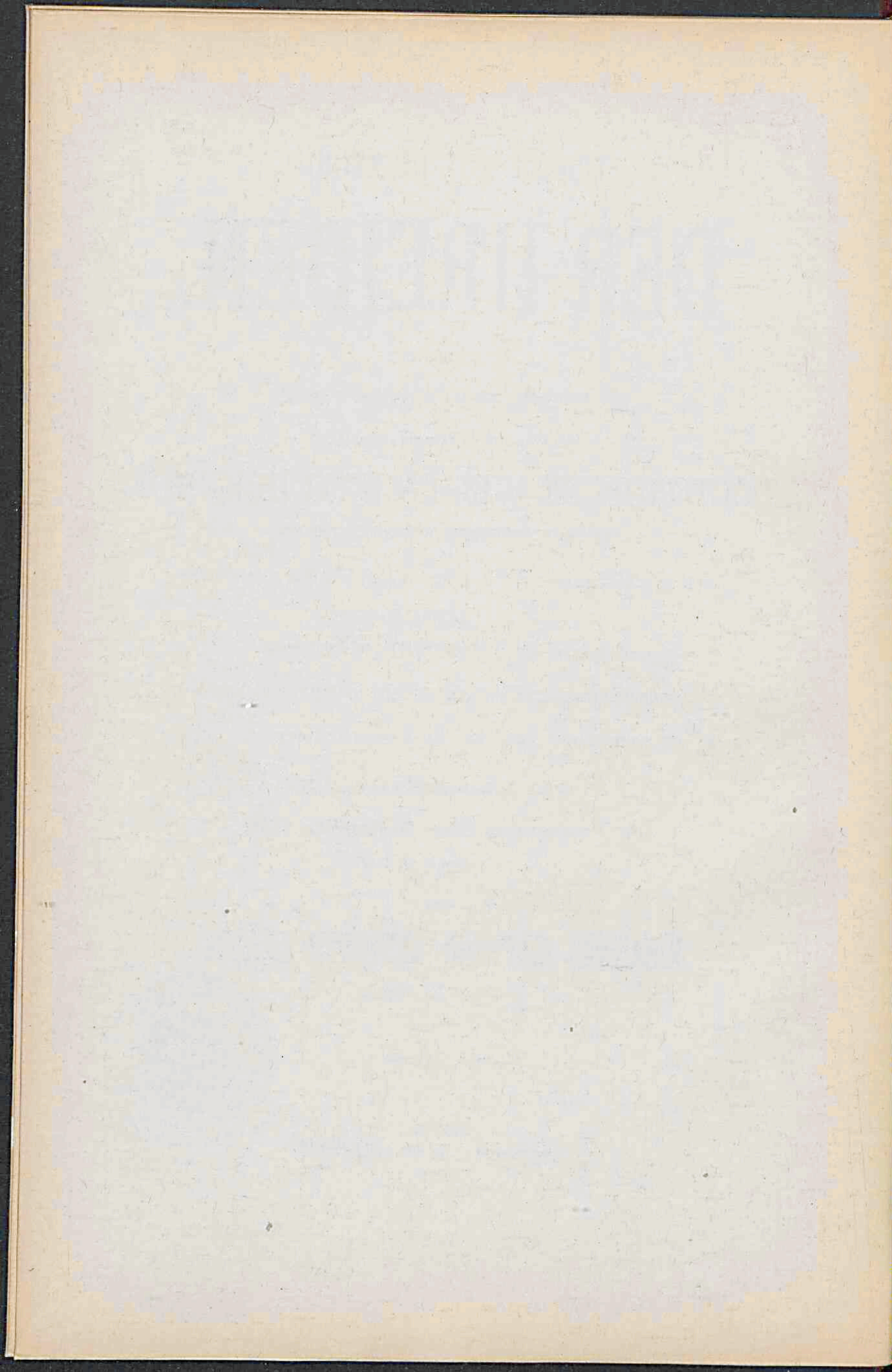
JOHANNES MATHEUS ANTONIUS KRAMPS,

geboren te Grave.



BREDA,
STOOMDRUK K. G. OUKOOP.
1879.





AAN MIJNE OUDERS.

ALL HAVE COME

Met bescheidenheid bied ik mijne verhandeling, die ik verre van de Academie en te midden van drukke ambtsbezigheden moest opstellen, allen belangstellenden lezers aan, wier toegevendheid ik meen te moeten inroepen.

Dat ik vele moeielijkheden kon overwinnen heb ik voor een groot deel te danken aan mijnen geachten Promotor, den Hoogleeraar E. MULDER, die mij niet slechts met raad, maar ook met daad ter zijde stond.

Hem zeg ik dáárvoor en ook voor zijnen bijstand in mijne studiën mijnen hartelijken dank.

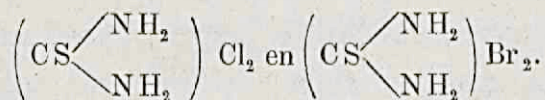
Ook aan den Oud-Hoogleeraar G. J. MULDER en aan den Hoogleeraar BUYS BALLOT ben ik veel verplicht en nimmer zal ik vergeten wat zij voor mij deden.

Ten slotte betuig ik mijnen dank aan de overige Hoogleeraren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit, wier welwillendheid ik zoo menigmaal heb ondervonden.

INLEIDING.

Volgens onderzoekingen van CLAUS en RIMBACH⁽¹⁾ kan zwavelureum (CS(NH₂)₂) additieprodukten vormen met halogenen.

Zij hadden namelijk door inwerking van chloor en broom op zwavelureum verkregen:



Volgens CLAUS⁽²⁾ moest het nu ook waarschijnlijk zijn dat overeenkomstige additieprodukten zouden kunnen bereid worden uit zwavelhydantoïne $\left(\text{CS} \begin{array}{l} \diagup \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{NH} - \text{CO} \end{array} \right)$

(1) Annal. Ch. Ph. 179, 144.

(2) Ber. Ch. G. VIII. 825.

Hij besloot met NEUHÖFFER daaromtrent een onderzoek in te stellen.

Gelijk vroeger met zwavelureum was gedaan, maakten zij thans ook een brijachtig mengsel van zwavelhydantoïne en water.

In dit sterk afgekoelde mengsel voerden zij een stroom chloorgas.

Nadat dit eenigen tijd had aangehouden, waren de kristallen van zwavelhydantoïne verdwenen, en bij verder voortgezette doorleiding van chloor zette zich geen ander lichaam af dan chloorhydraat, dat na wegname van de vloeistof uit het koudmakend mengsel spoedig opgelost was.

Nadat de vloeistof door te staan boven kalk van het vrije chloor was bevrijd werd zij op hare bestanddeelen onderzocht.

Geen zwavelhydantoïne was meer voorhanden; daarentegen werden aangetoond zoutzuur, zwavelzuur, azijnzuur en ureum; zuringzuur werd niet gevonden.

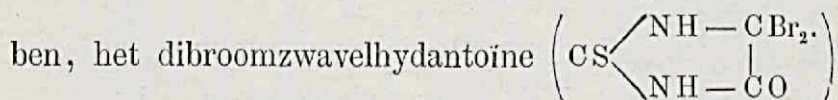
Tegen hunne verwachting hadden dus CLAUS en NEUHÖFFER geen additieprodukt, evenmin een substitutieprodukt van zwavelhydantoïne verkregen.

Door inwerking van chloor was bijgevolg de keten van het zwavelhydantoïne verbroken.

Met broom en zwavelhydantoïne kwamen zij tot dezelfde uitkomsten; alleen kon ureum niet worden aangetoond, wat volgens CLAUS wel daaraan zou toegeschreven moeten worden dat thans niet op zulk eene lage temperatuur was gewerkt, als met het chloor, waarvan

het gevolg zou zijn. dat ureum moest worden omgezet in koolzuur en ammoniak.

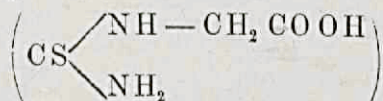
E. MULDER ⁽¹⁾, die ook de inwerking van broom op zwavelhydantoïne had onderzocht, kwam tot uitkomsten, die veel verschilden van die van CLAUS en NEUHÖFFER. Hij meende een broomsubstitutieprodukt gevonden te hebben,



Ook gaf hem de moederloog kristallen, die hij voor zuringzuur hield.

Dit verschil in resultaten tusschen CLAUS en NEUHÖFFER enerzijds en MULDER anderzijds gaf mij aanleiding om een nader onderzoek in te stellen omtrent de inwerking van chloor en broom op zwavelhydantoïne.

Terwijl ik het voor mijn onderzoek noodige zwavelhydantoïne bereidde, bleef ik eenigen tijd stilstaan bij het door MALY ⁽²⁾ ontdekte zwavelhydantoïnezuur



Enkele door mij gevonden feiten bleken niet geheel in overeenstemming te zijn met de meening van MALY over het ontstaan van dat zuur.

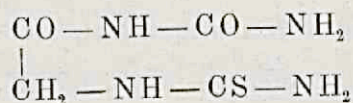
In dezelfde bijdrage ⁽³⁾, waarin MULDER kennis geeft van de bereiding van dibroomzwavelhydantoïne wordt door

(1) Ber. Ch. G. VIII 1263.

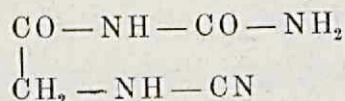
(2) Ber. Ch. G. X 1849.

(3) Ber. Ch. G. VIII 1264.

hem een lichaam ter sprake gebracht, dat zou kunnen ontstaan door inwerking van monobroomacetylureum ($\text{CH}_2\text{Br} - \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2$) op zwavelureum en waarvan de formule zou zijn:



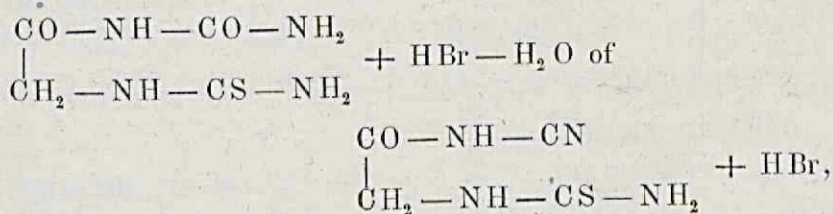
Mocht de bereiding van dit lichaam gelukken, zoo zegt MULDER, dan zou men door onttrekking van H_2S misschien kunnen geraken tot een lichaam van de formule:



welke formule door sommige scheikundigen voor die van glucoluril wordt gehouden.

Op die wijze zou men dan omtrent de constitutie van dit laatste tot zekerheid kunnen komen.

MULDER verkreeg door inwerking van monobroomacetylureum op zwavelureum een produkt waarvan de door analyse gevonden cijfers meer overeenstemden met de formule:

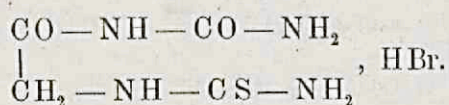


hetgeen een soort zwavelglucoluril zou zijn.

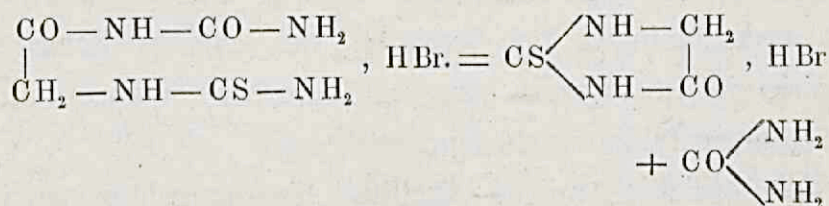
Evenwel zou een verlies van H_2O niet waarschijnlijk zijn. In elk geval gaf deze verbinding door verhitting met water, en toevoegen van ammoniak zwavelhydantoïne.

Ware het verkregen produkt dus zwavelglucoluril dan zou de ontleding in water moeten plaats hebben onder wateropname.

Ware het echter samengesteld volgens de formule :



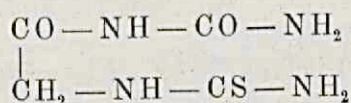
dan zou de splitsing zeer eenvoudig plaats hebben volgens de vergelijking :



Een en ander maakte het wenschelijk op dit onderwerp terug te komen.

Ik besloot daarom de proeven van MULDER te herhalen, daarbij echter uitgaande van monochlooracetylureum ($\text{C H}_2 \text{ Cl — C O — N H — C O — N H}_2$); op deze wijze meende ik tot eene meer zuivere verbinding te kunnen komen, dan wanneer ik uitging van Monobroomacetylureum.

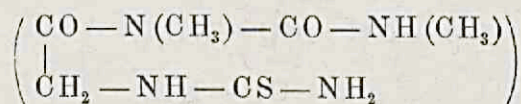
Het gelukte mij dan ook werkelijk de zoutzure verbinding te bereiden van :



welk produkt door mij genoemd werd: zoutzuur sulfo-carbamidacetylureum.

Dit lichaam was echter te weinig stabiel om het sulfocarbamidacetylureum aftezonderen, en daarna de ontzwaveling met goed gevolg te doen plaats hebben.

Misschien zon sulfocarbamidacetyldimethylureum :



meer constant zijn; het gebeurt toch dikwijls, dat bij substitutie van H door CH₃ en dergelijken, de verbindingen in stabiliteit toenemen. Deze gedachte leidde mij tot proefnemingen ter bereiding van genoemd lichaam, waarin ik in zooverre slaagde dat ik het zoutzure sulfocarbamidacetyldimethylureum verkreeg.

Ten opzichte van de stabiliteit hiervan echter had ik mij vergist; spoedig kwam ik tot de overtuiging dat dit lichaam nog minder stabiel was dan het zoutzure sulfocarbamidacetylureum.

De uitkomsten van mijne onderzoekingen en de wegen, waarlangs zij verkregen werden, wensch ik over de volgende vijf hoofdstukken te verdeelen :

- I. Zwavelhydantoïnezuur.
 - II. Inwerking van chloor op zwavelhydantoïne.
 - III. Inwerking van broom op zwavelhydantoïne.
 - IV. Sulfocarbamidacetylureum.
 - V. Sulfocarbamidacetyldimethylureum.
-

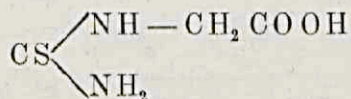
I. Zwavelhydantoïnezuur.

Zwavelhydantoïne wordt gewoonlijk bereid uit monochloorazijnzuur ($\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{COOH}$) en zwavelureum.

Beide stoffen worden daartoe in moleculaire verhouding in water opgelost.

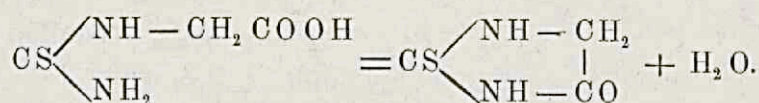
Wanneer men deze oplossing tot koken verhit en daarna ammoniak toevoegt, dan ontstaan weldra de zijdeachtige naaldjes van het zwavelhydantoïne.

Wanneer men daarentegen de oplossing slechts weinig verwarmt, en onmiddellijk daarna het gevormde zoutzuur vastlegt dan zet zich volgens MALY (1) na eenige uren een korrelig, kristallijn lichaam af, dat geen zwavelhydantoïne, maar zwavelhydantoïnezuur is met de formule:



(1) Ber. Ch. G. X 1849.

MALY meent dat zwavelhydantoïnezuur onder de gegeven omstandigheden alleen dan ontstaan kan, wanneer het gevormde zoutzuur spoedig wordt geneutraliseerd; gebeurt dit niet, dan zou het wateronttrekkend werken en het zwavelhydantoïnezuur omzetten in zwavelhydantoïne volgens de vergelijking :



Terwijl ik mij bezig hield met de bereiding van zwavelhydantoïne kwam ik tot de overtuiging dat zwavelhydantoïnezuur ook ontstaan kan, zonder dat het vrije zoutzuur spoedig wordt vastgelegd, wanneer men namelijk de inwerking niet in de warmte doet plaats hebben.

Monochloorazijnzuur en zwavelureum werden in moleculaire verhouding in veel water opgelost, zonder daarbij het mengsel te verwarmen.

Na eenige uren waren de wanden der kolf bezet met eene schoone, harde, boomachtig vertakte kristal massa.

De takjes bestonden uit wratjes, uit groepjes van onduidelijke zuiltjes.

Aanvankelijk hield ik deze kristallen voor zoutzuur zwavelhydantoïne $\left(\text{CS} \begin{cases} \text{NH} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases} + \text{HCl} \right)$

Volgens een kwalitatief onderzoek waren echter wel aanwezig stikstof en zwavel, maar geen chloor, zoodat het afzetsel geen zoutzuur zwavelhydantoïne kon zijn.

Het uiterlijk voorkomen wees evenmin op zwavelhydantoïnezuur; MALY toch verkreeg dit lichaam steeds als losse

microscopische kristalletjes, nooit als kristalgroepen of korsten; mijn lichaam daarentegen had zich in groepen en korsten langs de wanden der kolf vastgezet.

De kwantitatieve analyse evenwel bewees, dat hier wel degelijk zwavelhydantoïnezuur was ontstaan.

De uitgewasschen, eerst tusschen filtreerpapier en daarna boven zwavelzuur gedroogde en fijngemaakte kristallen van twee bereidingen gaven de volgende uitkomsten:

1 ^e bereiding	{	a.	0.2665 G. stof leverde	0.2687 G. CO ₂	en	0.1155 G.	
							H ₂ O.
		b.	0.2462 G. »	»	0.4143 G. Ba SO ₄	(verbe-	
					terde methode CARIUS)	(1).	
2 ^e bereiding	{	a.	0.2425 G. stof leverde	0.2443 G. CO ₂	en	0.1014 G.	
							H ₂ O.
		b.	0.1844 G. »	»	33 cM ³ N (Barometerstand		
					753.6 mM., Temperatuur 18° C.)		

Hieruit wordt gevonden:

			$\begin{array}{l} \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CS} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$	
	1 ^e bereiding	2 ^e bereiding	eischt:	
	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	
	a b	a b		
C	.27.50.....	27.48.....	26.86	pct.
H	. 4.81.....	4.65.....	4.48	
N	20.5.....	20.89	
S23.41.....	23.88	

Uit de overeenstemming dezer cijfers blijkt dat het geanalyseerde lichaam is: zwavelhydantoïnezuur.

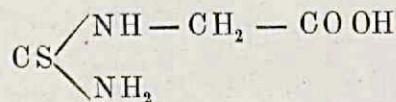
(1) Fresenius Quantitatieve Analyse, 6^e uitgave.

De zoutzuur houdende moederloog, waaruit zich de kristallen van zwavelhydantoïnezuur hadden afgezet, werd na 24 uren met ammoniak geneutraliseerd.

Geene naaldjes van zwavelhydantoïne, maar een overvloedig eenigszins geel gekleurd kristalmeel werd neergeslagen, dat volgens onderstaande analyse nog zwavelhydantoïnezuur bleek te zijn, en waarschijnlijk door het vrije zoutzuur in oplossing was gehouden.

0.2835 G. stof leverde 0.2864 G. C O₂ en 0.1248 G. H₂ O.

waaruit gevonden wordt:



eischt:

C	27.55.....	26.86 pct.
H	4.89.....	4.48

Een gedeelte der eerst afgezette zwavelhydantoïnezuurkristallen werd in verdund zoutzuur zonder te verwarmen opgelost, en daarna werd er ammoniak bijgevoegd. Het thans neergeslagen kristalmeel was volgens onderstaande analyse nog zwavelhydantoïnezuur.

0.2006 G. stof leverde 0.2032 G. C O₂ en 0.0889 G. H₂ O.

waaruit gevonden wordt:

C	27.62 pct.
H	4.92

Uit de wijze, waarop ik zwavelhydantoïnezuur verkreeg, blijkt derhalve dat vrij zoutzuur dit lichaam niet zoo snel in zwavelhydantoïne omzet als MALY meent.

Het door mij verkregen zuur ontstond, zonder dat het zoutzuur werd vastgelegd en bleef daarmede geruimen tijd in aanraking.

II. Inwerking van chloor op zwavelhydatoïne.

Bij 7 G. zwavelhydatoïne en omstreeks 60 G. water werd druppelsgewijs zoutzuur gevoegd, zoolang tot al het zwavelhydatoïne onder schudden was opgelost.

Door deze oplossing, geplaatst in een koudmakend mengsel van natriumsulfaat en zoutzuur, werd een langzame stroom van gezuiverd chloorgas geleid.

Na ongeveer een half uur begon zich een geelachtig, vlokkelig lichaam afzetten, dat langzamerhand in hoeveelheid toenam.

Dit produkt werd op een filtrum verzameld, uitgewaschen, tusschen filtreerpapier gedroogd en boven zwavelzuur bewaard. De verkregen hoeveelheid bedroeg 2 G.

Door de moederloog werd wederom chloor gevoerd; nogmaals ontstond het vlokkige lichaam, thans echter minder gekleurd. Ik verkreeg nog $\frac{1}{2}$ G.

Ten derde male werd de moederloog aan de werking van chloor blootgesteld; er ontstond nog een weinig van het vlokkegige produkt, dat bij voortgezette inwerking van chloor eindelijk weer verdween. Hieruit besloot ik dat het lichaam zelf door chloor moet ontleed kunnen worden.

De moederloog, die geen reuk van chloor verspreidde, zoolang het vlokkegige lichaam nog gevormd werd, was thans sterk chloorhoudend.

Onder de microscoop vertoonde zich het vlokkegige lichaam als wratjes, die uit onduidelijke naaldjes waren samengesteld.

Een kwalitatief onderzoek gaf de volgende uitkomsten:

Bij verhitting met kaliloog ontstond ammoniak, dus was het produkt stikstofhoudend.

Een weinig werd met kalium- en natriumcarbonaat gesmolten, in water opgelost en met salpeterzuur aangezuurd; zilvernitraat gaf hierin geen, bariumchloride een overvloedigen neerslag. Het lichaam bevatte dus wel zwavel, maar geen chloor.

Van het tweede afzetsel werden de koolstof en waterstof bepaald. Van het eerste de stikstof en de zwavel.

Ten einde volkomen zeker te zijn dat het produkt geen chloor bevatte, deed ik bij het salpeterzuur in de buis van CARIUS een weinig zilvernitraat.

1^e afzetsel $\left\{ \begin{array}{l} a. 0.2080 \text{ G. stof leverde } 34 \text{ cM}^3 \text{ N (Barometerstand} \\ \quad \quad \quad 750.5 \text{ mM., Temperatuur } 12^\circ \text{ C.)} \\ b. 0.2332 \text{ G. stof leverde } 0.3877 \text{ G. Ba SO}_4. \text{ (In de} \\ \quad \quad \quad \text{buis van CARIUS was geen AgCl gevormd.)} \end{array} \right.$

2^e afzetsel 0.2802 G. stof leverde 0.2631 G. CO₂ en 0.0962 G. H₂ O.

waaruit gevonden wordt :

	1 ^e afzetsel	2 ^e afzetsel
	<i>a</i>	<i>b</i>
C		25.61 pct.
H		3.81
N	19.13	
S		22.73

Uit deze cijfers blijkt duidelijk, dat de keten van het zwavelhydantoïne in het geanalyseerde lichaam niet verbroken is.

In zwavelhydantoïne en de daarmee overeenkomstige lichamen toch heeft men de verhouding;

$$C : N : S = 36 : 28 : 32,$$

terwijl uit de analyse volgt :

$$C : N : S = 25.61 : 19.13 : 22.73.$$

welke laatste verhouding weinig van de eerste verschilt.

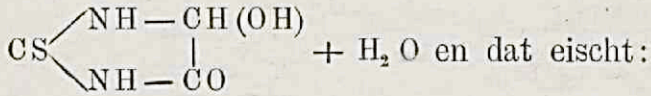
Aanvankelijk meende ik dat het vlokkige produkt zou

kunnen zijn: $CS \begin{cases} \text{NH} - \text{CO} \\ | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases} + \text{H}_2\text{O}$, dat eischt:

C	24.32 pct.
H	2.70
N	18.91
S	24.32

Hoewel deze cijfers met de door mij gevondene niet veel verschillen, wat koolstof, stikstof en zwavel betreft, zoo is toch het onderscheid in waterstofgehalte te groot om mij in mijne aanvankelijke meening te versterken.

Meer overeenstemming bestaat er echter met de samenstelling van een lichaam, waarvan de formule zou zijn:



C	24.00 pct.
H	4.00
N	18.66
S	21.33

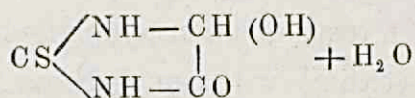
Dat de cijfers niet voldoende overeenstemden, was misschien te wijten aan niet genoegzaam zuivere produkten.

Ik besloot derhalve het lichaam nogmaals te bereiden en uit te gaan van omgekristalliseerd zwavelhydantoïne. Het vroeger gebruikte zwavelhydantoïne, dat niet was omgekristalliseerd, was een weinig gekleurd.

Thans verkreeg ik zuiver witte produkten. Van drie verschillende bereidingen werden analyses gemaakt, die de volgende uitkomsten opleverden:

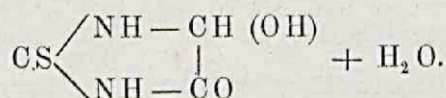
1 ^e bereiding	}	a. 0.3538 G. stof leverde 0.3170 G. CO ₂ en 0.1185 G. H ₂ O.
		b. 0.2827 G. » » 0.4441 G. BaSO ₄ .
2 ^e bereiding	}	a. 0.2006 G. » » 0.1842 G. CO ₂ en 0.0697 G. H ₂ O.
		b. 0.2054 G. » » 33.2 cM ³ N (Barometerstand 747.5 mM., Temperatuur 13.5° C.)
3 ^e bereiding	}	a. 0.2824 G. stof leverde 0.2576 G. CO ₂ en 0.0984 G. H ₂ O.)
		b. 0.4980 G. » » 0.6674 G. BaSO ₄ .

waaruit gevonden wordt:



	1 ^e bereiding.		2 ^e bereiding.		3 ^e bereiding.		
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	eischt:
C	24.44.....		25.04.....		24.87.....		24.00 pct.
H	3.72.....		3.85.....		3.87.....		4.00
N		18.73.....			18.66
S	21.62.....		21.53.....		21.33

De overeenstemming dezer cijfers maakt het dus waarschijnlijk dat het lichaam, hetwelk ontstaat door inwerking van chloor op zwavelhydantoïne is :



Het zou kunnen genoemd worden glyoxylzwavelureum met een molecule water.

Het is onoplosbaar in water, alcohol en aether; daarentegen gemakkelijk oplosbaar in alkaliën en ammoniak, doch onder ontleding. Deze oplossingen zijn bruin gekleurd en geven eene groene fluorescentie.

Ten einde meer zekerheid omtrent de samenstelling te verkrijgen beproefde ik :

1^e of een molecule water door verhitting was uit te drijven.

2^e of er mogelijkheid bestond, om na de ontleding in alkaliën een glyoxylaaf te zonderen.

Zooals nader zal blijken, mocht mij het een noch het ander gelukken.

0.2987 G. stof werd gedurende een zestal uren in een luchtwaterbad bij 100° C verhit; het gewichtsverlies

bedroeg toen 0.0022 G., dat is slechts 0.73 pct., terwijl voor uitdrijving van een molecule water een gewichtsverlies zou moeten ontstaan van 12 pct.

Bij verhitting in een luchtbad tusschen 110° à 120° C. had langzame ontleding plaats. De massa werd bruin gekleurd en er ontstond een sublimaat van fijne zijdeachtige naaldjes, die ik niet nader onderzocht heb.

Evenmin kon ik een glyoxylaar verkrijgen; wel werd eene loodverbinding neergeslagen, wanneer ik bij de alkalische oplossing van het te onderzoeken produkt, na neutralisatie met azijnzuur, basisch loodacetaat voegde.

Deze weinig stabiele loodverbinding, die spoedig bruin kleurde, gaf bij verhitting met kaliloog een sterke ammoniakontwikkeling; zij was dus stikstofhoudend en kon daarom geen glyoxylaar zijn.

De moederlogen van het onderzochte lichaam bevatten geen spoor zuringzuur; daarentegen werden aangetoond, behalve zoutzuur, nog zwavelzuur, azijnzuur en ureum, waarschijnlijk ontledingsprodukten, want zooals reeds vroeger is medegedeeld, wordt het vlokkige lichaam door de aanhoudende werking van chloor ten slotte geheel ontleed.

III. Inwerking van broom op zwavelhydantoïne.

8 G. zwavelhydantoïne, overgoten met ongeveer 70 G. water, werden door toevoeging van zoutzuur opgelost, en in deze oplossing werden 10 G. broom afgewogen.

Den volgenden dag had zich eene geringe hoeveelheid van eene kleverige, bruine stof afgescheiden, die door filtratie werd verwijderd.

Nadat de door vrij broom donkerrood gekleurde vloeistof nog één dag had gestaan, vond ik den bodem der flesch bedekt met kleine, aan beide uiteinden afgestompte zuiltjes, die niet geheel kleurloos waren.

Ik bracht deze kristallen op een filtrum, zuiverde ze met water en droogde ze eerst tusschen filtreerpapier en daarna boven zwavelzuur. De gewichtshoeveelheid was 4 G.

Bij de bijna kleurlooze moederloog werden nogmaals 5 G. broom gedaan, waarna ik den volgenden dag weer

kristallen op den bodem der flesch vond; ze waren ditmaal grooter en minder gekleurd. Het gewicht daarvan was 1 G.

Na een paar dagen was wederom uit de nog vrij broom houdende moederloog een gewicht van 0.6 G. kristallen afgezet, die thans echter geheel kleurloos waren.

Uit een kwalitatief onderzoek volgde dat de kristallen stikstof, zwavel en broom bevatten, maar dat ze geene broomwaterstofverbinding konden zijn.

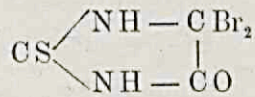
De uitkomsten der kwantitatieve analyse waren als volgt:

1 ^e afzetsel	{	0.4462 G. stof leverde 42 cM ³ N (Barometerstand 758.5 mM., Temperatuur 20° C.)
2 ^e afzetsel	{	a. 0.4463 G. stof leverde 0.2287 G. CO ₂ en 0.0420 G. H ₂ O. b. 0.3206 G. » » 0.3039 G. Ba SO ₄ en 0.4357 G. Ag Br.

(De zwavel en broom worden gelijktijdig volgens de methode van CARIUS bepaald).

Hieruit wordt gevonden:

1 ^e afzetsel	2 ^e afzetsel	eischt:
	$\underbrace{\hspace{2em}}_a \hspace{1em} \underbrace{\hspace{2em}}_b$	
C	13.97.....	13.14 pct.
H	1.04.....	0.73
N	10.27.....	10.22
S	13.02.....	12.95
Br.....	57.83.....	58.39



Het geanalyseerde lichaam is dus dibroomzwavelhydan-toïne.

Het dibroomzwavelhydantoïne is niet zeer stabiel; het is onoplosbaar in koud water, oplosbaar in alcohol en aether. In heet water wordt het ontleed.

De moederloog, waarin ik het nog aanwezige vrije broom door zwavelwaterstof had vastgelegd, bevatte: chloor- en broomwaterstofzuur, zwavelzuur, azijnzuur en ureum; daarenboven nog zuringzuur.

Zooals vroeger is medegedeeld, werd in de moederloog van het lichaam, dat door inwerking van chloor op zwavelhydantoïne was gevormd, geen spoor zuringzuur gevonden; evenmin vonden het CLAUS en NEUHÖFFER bij de inwerking van broom op zwavelhydantoïne.

Ik achtte het daarom wenschelijk, mij langs kwantitatieven weg van de aanwezigheid van zuringzuur te verzekeren.

De moederlogen van twee bereidingen van dibroomzwavelhydantoïne neutraliseerde ik met ammoniak, voegde azijnzuur toe en sloeg het vermoedelijke zuringzuur neer met calciumacetaat.

Het neergeslagene werd op een filtrum verzameld, goed uitgewasschen en in een platinakroes zoolang bij 100° C. gedroogd, tot het gewicht niet meer afnam.

Aldus verkreeg ik uit de eerste bereiding, waarbij ik was uitgegaan van 8 G. zwavelhydantoïne, een gewicht van 0.4722 G.

De tweede bereiding uit 4 G. zwavelhydantoïne gaf 0.1665 G.

In geval van zuringzuur moest de gedroogde stof thans zijn samengesteld volgens de formule: $\text{Ca C}_2 \text{O}_4 + \text{H}_2 \text{O}$.

De platinakroes werd nu tot donkerrood verhit; hierdoor moet calciumoxalaat zijn water verliezen en veranderen in calciumcarbonaat (Ca C O_3).

Nadat de kroes gewogen was, werd zij boven de blaaslamp tot witgloei-hitte gebracht en na bekoeling weer gewogen; calciumcarbonaat moet nu in calciumoxyde (Ca O) zijn overgegaan.

De uitkomsten waren:

1^e bereiding.

Van 0,4722 G. der bij 100° C gedroogde stof was het totale gewichtsverlies:

- a.* na de eerste verhitting 0.1522 G.
b. » » tweede » 0.2935 G.

2^e bereiding.

Van 0,1665 G. der bij 100° C gedroogde stof was het totale gewichtsverlies:

- a.* na de eerste verhitting 0.0533 G.
b. » » tweede » 0.1034 G.

Waaruit berekend wordt:

	1 ^e bereiding	2 ^e bereiding	$\text{Ca C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ eischt
Gewichtsverlies na 1 ^e verhitting	.32.21	32.00	31.51 pct.
» » 2 ^e »	.62.51	61.50	61.64

De kwantitatieve analyse bevestigde dus de aanwezigheid van zuringzuur in de moederloog van het dibroomzwavelhydantoïne.

IV. Sulfocarbamidacetylureum.

In plaats van zooals MULDER gedaan had, monobroomacetylureum op zwavelureum te laten inwerken, gebruikte ik monochlooracetylureum. Wellicht zou ik langs dezen weg tot meer zuivere produkten geraken.

Bereiding van monochlooracetylureum.

In een kolfje werden afgewogen 10 G. monochlooracetylchloride ($\text{C H}_2 \text{ Cl} - \text{CO Cl}$), dat verkregen was uit monochloorazijnzuur en phosphortrichloride.

Onder omroeren en afkoelen in water voegde ik hierbij 10 G. droog ureum, dat is bijna het dubbel van de theoretische hoeveelheid.

Nadat het mengsel met een glazen staaf zoolang was dooreengewerkt, tot het eene vaste massa was geworden, liet ik de reactie in een waterbad van omstreeks 60° C . eindigen en loste thans alles op in kokenden alcohol van 90 pct.

Toen de oplossing bekoeld was, begon spoedig het monochlooracetylureum in zuiver witte naaldjes uit te kristalliseeren.

Bij deze en latere bereidingen verkreeg ik gemiddeld de helft van de theoretische hoeveelheid.

Inwerking van monochlooracetylureum op zwavelureum.

In een fleschje, waarin 10 G. alcohol van 90 pct. waren afgewogen, deed ik $\frac{1}{2}$ G. monochlooracetylureum en $\frac{1}{2}$ G. zwavelureum.

Ongeveer 12 uren later waren de kristallen van monochlooracetylureum, die moeielijk in kouden alcohol oplosbaar zijn, nog op een bodem der flesch aanwezig, terwijl het zwavelureum was opgelost. De alcohol was nog kleurloos. Eene inwerking had dus nog niet plaats gegrepen.

Daarna werd het fleschje in een waterbad bij 60° à 70° C verwarmd.

Spoedig was al het monochlooracetylureum opgelost en de vloeistof had zich geel gekleurd.

Toen de oplossing weder bekoeld was, zette zich geen monochlooracetylureum meer af, waardoor ik tot het vermoeden kwam dat thans eene inwerking moest hebben plaats gehad.

Eenige uren later vond ik dan ook op den bodem der flesch lichtgeel gekleurde wratjes, vermengd met donkerroode stipjes.

De proef werd herhaald met 1 G. monochlooracetylureum, 1 G. zwavelureum en 20 G. alcohol.

Onmiddellijk nadat het mengsel bereid was, werd het in een waterbad tot op 70° C verwarmd.

Nauwelijks waren de laatste korreltjes monochlooracetylureum in oplossing gegaan, of de, een oogenblik heldere, maar meer en meer zich geel kleurende vloeistof werd troebel, en binnen eenige oogenblikken had zich een overvloedig geelachtig vlokkig lichaam afgezet, waarvan de hoeveelheid door voortgezette verwarming niet meer toenam, zoodat, wanneer de reactie eenmaal een aanvang had genomen, zij ook spoedig geëindigd was.

Het verkregen vlokkig produkt werd op een filtrum gebracht, met alcohol uitgewasschen, tusschen filtreerpapier gedroogd en boven zwavelzuur bewaard. De hoeveelheid daarvan bedroeg bijna 0.9 G.

Op dezelfde wijze, maar met de theoretische hoeveelheid zwavelureum werd het lichaam nog eenige keeren bereid. De verschijnselen waren dezelfde, steeds was het produkt een weinig geel gekleurd.

Het was een uiterst licht poeder, dat onder het microscoop bleek te bestaan uit wratjes, waarvan sommige groot genoeg waren, om met het bloote oog als dusdanig te worden erkend.

Het was stikstofhoudend, zooals de ammoniakontwikkeling na verhitting met kaliloog bewees.

Wanneer een weinig van het poeder werd gesmolten met een mengsel van kalium- en natriumcarbonaat, dan kon ik in de met salpeterzuur aangezuurde oplossing hiervan, met zilvernitraat en bariumchloride, chloor en zwavel aantoonen.

Een weinig der stof, opgelost in zeer verdund salpeterzuur gaf met zilvernitraat ook een neerslag van zilver-

chloride, waaruit volgde dat het lichaam eene chloorwaterstofverbinding was.

Van 4 verschillende bereidingen gaven kwantitatieve analyses de onderstaande uitkomsten:

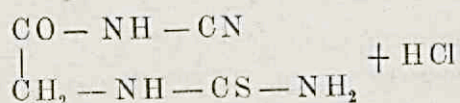
1 ^e bereiding	}	0.3396 G. stof leverde 0.3056 G. CO ₂ en 0.1396 G. H ₂ O.
2 ^e bereiding	}	a. 0.2351 G. stof leverde 0.2109 G. CO ₂ en 0.1060 G. H ₂ O.
	}	b. 0.2447 G. » » 62 cM ³ N (Barometerstand 756 mM., Temperatuur 21.5° C.)
3 ^e bereiding	}	0.3010 G. stof leverde 0.2615 G. CO ₂ en 0.1306 G. H ₂ O.
4 ^e bereiding	}	a. 0.3670 G. stof leverde 0.3208 G. CO ₂ en 0.1600 G. H ₂ O.
	}	b. 0.3295 G. » » 0.3485 G. Ba SO ₄ en 0.2130 G. Ag Cl.

(De zwavel en het chloor werden gelijktijdig volgens de methode van CARIUS bepaald.)

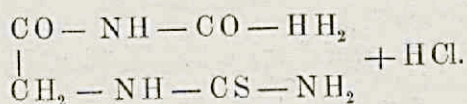
daaruit wordt gevonden :

	1 ^e bereiding	2 ^e bereiding	3 ^e bereiding	4 ^e bereiding
		a	b	a b
C	24.54	24.46	23.69	23.84
H	4.57	5.01	4.82	4.84
N			29.2	
S				14.59
Cl				15.99
$ \begin{array}{ccc} \text{CO} - \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2 & & \text{CO} - \text{NH} - \text{CN} \\ & + \text{HCl} & \\ \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CS} - \text{NH}_2 & & \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CS} - \text{NH}_2 \\ \text{eischt} & & \text{eischt} \end{array} $				
C	22.59			24.67 pct.
H	4.23			3.59
N	26.35			28.78
S	15.06			16.45
Cl	16.70			17.99

De gevonden cijfers komen, wat betreft de koolstof en stikstof meer overeen met de formule :



daarentegen wijzen de waterstof, zwavel en chloor op een samenstelling volgens de formule :



Een meer zuiver, bijna wit produkt van het te onderzoeken lichaam verkreeg ik langs een eenvoudiger weg, dien ik volgde bij de bereiding van het later te vermelden zoutzure sulfocarbamidacetyldimethylureum.

Bij de vroeger vermelde alcoholische oplossing der vaste massa, ontstaan door inwerking van monochlooracetylchloride op ureum, werd onmiddellijk, zonder voorafgaande afzondering van het gevormde monochlooracetylureum, de theoretische hoeveelheid zwavelureum gevoegd.

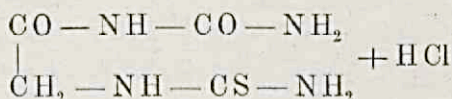
Hieruit zette zich bij 60° à 70° C het vlokkige lichaam af, thans in bijna zuiver witten toestand.

Gemiddeld was de gewichtshoeveelheid hiervan gelijk aan die van het verbruikte monochlooracetylchloride.

Twee bereidingen werden geanalyseerd en gaven onderstaande cijfers :

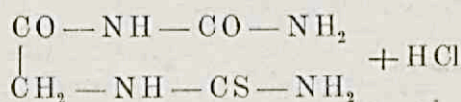
1 ^e bereiding	}	a. 0.3161 G. stof leverde 0.2641 G. CO ₂ en 0.1304 G. H ₂ O.
		b. 0.2021 G. » » 45 cM ³ N (Barometerstand 749.75 mM., Temperatuur 21.7° C.)
		c. 0.4468 G. stof leverde 0.4723 G. Ba SO ₄ en 0.2980 G. Ag Cl.
2 ^e bereiding	{	0.4045 G. stof leverde 0.3375 G. CO ₂ en 0.1650 G. H ₂ O.

waaruit gevonden wordt :



	1 ^e bereiding			2 ^e bereiding	eischt:
	a	b	c		
C ..	22.78.....			22.75.....	22.59 pct.
H ..	4.58.....			4.53.....	4.23
N	26.92.....				26.35
S		14.52.....			15.06
Cl		16.50.....			16.70

Uit de overeenstemming der gevonden en der berekende cijfers blijkt dat de samenstelling van het geanalyseerde lichaam wordt gegeven door de formule :



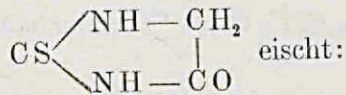
Het is dus de zoutzure verbinding van een lichaam dat zou kunnen genoemd worden : sulfocarbamidacetylureum.

De niet in alcohol en aether maar zeer gemakkelijk in water oplosbare zoutzure verbinding van sulfocarbamidacetylureum zet na toevoeging van ammoniak fijne zijdeachtige naaldjes af.

Deze naaldjes waren volgens onderstaande analyse zwavelhydantoïne:

0,2646 G. der zijdeachtige naaldjes leverde 0,3057 G. CO_2 en 0,0892 GH_2O .

waaruit gevonden wordt:



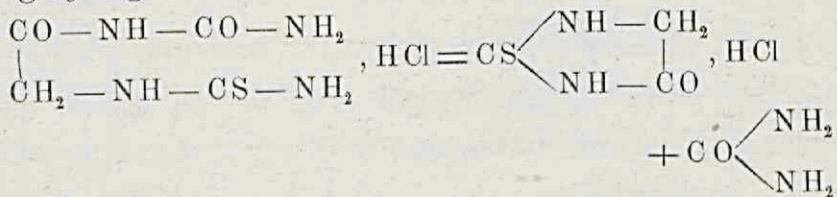
C	31.50.....	31.05 pct.
H	3.75.....	3.45

De sterk ingedamppte bruine moederloog dezer zwavelhydantoinenaaldjes gaf met salpeterzuur de kristalblaadjes van ureumnitraat.

Na toevoeging van zuringzuuroplossing ontstonden weldra in een ander gedeelte dezer moederloog, de monoklinische kristallen van ureumoxalaat.

Met kwiknitraat verkreeg ik in de zeer gedunde alkalische oplossing van een weinig der moederloog den karakteristieken neerslag der bekende kwik-ureumverbinding.

Uit al het bovenstaande volgt nu dat het zoutzure sulfocarbamidacetylureum door oplossing in water gesplitst wordt in zoutzuur zwavelhydantoïne en ureum volgens de vergelijking:



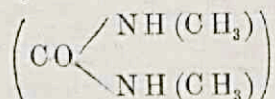
Verder blijkt uit de gemakkelijke ontleedbaarheid in water dat het lichaam te weinig stabiel is om een ontzwavelingsproces met goed gevolg te doen plaats hebben.

Zoals reeds in de inleiding is gezegd, dacht ik in het sulfocarbamidacetyldimethylureum een meer constant lichaam te zullen vinden. Hierover in de volgende bladzijden.

V. Sulfocarbamidacetyldimethylureum.

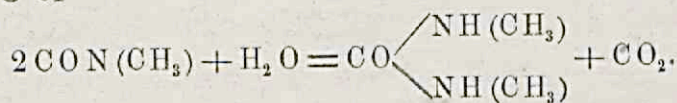
De bereidingswijze der zoutzure verbinding van dit lichaam was dezelfde als die van het zoutzure sulfocarbamidacetylureum. Ik liet namelijk monochlooracetyldimethylureum ($\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{NH}(\text{CH}_3)$) op zwavelureum inwerken.

Het monochlooracetyldimethylureum werd bereid uit monochlooracetylchloride en dimethylureum



De bereiding van dit laatste lichaam is zeer omslachtig.

Men verkrijgt het door inwerking van water op methylisocyanaat ($\text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3)$), waarbij de volgende reactie plaats grijpt:



Het methylisocyanaat kan bereid worden uit kaliumisocyanaat ($\text{CO} - \text{NK}$) en kaliummethylsulfaat $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{CH}_3\text{O} \\ \text{KO} \end{cases}$

Bereiding van kaliumisocyanaat.

In een ijzeren kroes werden 48 G. gedroogd kaliumferrocyanide met 18 G. kaliumcarbonaat innig gemengd en daarna werd de niet gedekte kroes in een hevig kolenvuur geplaatst.

Wanneer na eenige minuten het mengsel gesmolten was, en de kroes uit het vuur was genomen, werden 90 G. loodglid toegevoegd.

Daarna goot ik de dunvloeibare, sterk gloeiende massa in een ijzeren mortier.

Na bekoeling werd ze tot een grof poeder gestampt.

Dit poeder kookte ik herhaaldelijk uit met alcohol van 80 pct., filtreerde door een warmgemaakt filtrum en liet het filtraat bekoelen.

Weldra begonnen zich de kristallen van kaliumisocyanaat afzetten. Uit 48 G. kaliumferrocyanide verkreeg ik gemiddeld 20 G. kaliumisocyanaat.

Bereiding van kaliummethylsulfaat.

In eene flesch, waarin 180 G. sterk zwavelzuur waren afgewogen, deed ik druppelsgewijs 80 G. methylalkohol, daarbij zorg dragende dat de temperatuur niet te veel toenam.

Nadat de donkerbruine vloeistof een dag had gestaan werd zij verdund met 240 G. water en geneutraliseerd met kaliumcarbonaat, waarvan ongeveer 160 G. noodig waren.

Onder afscheiding van teerachtige produkten ging de aanvankelijk donkerbruine kleur der vloeistof in een licht geel over.

Na filtratie en indamping der vloeistof tot op $\frac{2}{3}$ van haar oorspronkelijk volumen, kristalliseerde het kaliummethylsulfaat. De kristallen werden tusschen filtreerpapier gedroogd en boven zwavelzuur bewaard.

80 G. methylalkohol gaven ongeveer 50 G. kaliumzout.

Bereiding van methylisocyanaat en dimethylureum.

Van 10 G. goed gedroogd kaliumisocyanaat en 20 G. kaliummethylsulfaat werd een innig mengsel gemaakt.

Een gedeelte hiervan werd in een reageerbuis geschept, zooveel dat de buis slechts half gevuld was.

Nadat ik deze reageerbuis door een kurk had gesloten, die voorzien was van eene tamelijk wijde, omgebogen gasgeleidingsbuis, plaatste ik haar in een oliebad, dat vooraf op eene temperatuur van 180° C was gebracht.

Na een paar minuten begon plotseling de reactie, onder sterke uitzetting van den inhoud der buis, en was ook binnen eenige oogenblikken geëindigd.

Het bij 40° kokende methylisocyanaat werd in een tweede goed afgekoelde reageerbuis opgevangen.

Het nog overblijvend gedeelte van het mengsel van kaliumisocynaat en kaliummethylsulfaat werd op dezelfde wijze behandeld en het daaruit verkregen methylisocynaat in dezelfde reageerbuis opgevangen.

Hieruit liet ik de vloeistof overdistilleeren in eene andere fijn uitgetrokken afgekoelde reageerbuis, die eenige kub. centimeters water inhield, en waarmede ik na afloop der distillatie een U-vormig buisje verbond, dat ook een weinig water bevatte, en dat diende om de dampen van methylisocynaat, die anders zouden verloren gaan, op te vangen.

Weldra begon onder ontwikkeling van CO_2 de langzame reactie van het water op het methylisocynaat, die eerst na een paar uren was afgelopen.

De waterige oplossing van het gevormde dimethylureum werd op een kokend waterbad zoolang ingedampt tot een druppel daarvan, aan een roerstaafje gebracht, na bekoeling kristalliseerde.

Thans plaatste ik de vloeistof onder een exsiccator en weldra was alles in een vaste massa van dimethylureum overgegaan.

Het zeer hygroscopische dimethylureum werd boven zwavelzuur gedroogd en bewaard.

Gemiddeld verkreeg ik 20 G. wanneer ik 120 G. kaliumisocynaat had verwerkt.

*Inwerking van monochlooracetyldimethylureum op
zwavelureum.*

2,2 G. monochlooracetylchloride en 2 G. dimethylureum, dat is het dubbele van de theoretische hoeveelheid, werden met een roerstaaf goed doorengemengd.

Daar de warmteontwikkeling thans grooter was, dan bij de bereiding van het monochlooracetylureum, liet ik de inwerking plaats hebben onder afkoeling in een koudmakend mengsel.

Even als bij de bereiding der laatstgenoemde stof, was ook thans het brijachtige mengsel spoedig in eene vaste massa van monochlooracetyldimethylureum veranderd, dat echter zeer gemakkelijk in kouden alcohol oplosbaar bleek te zijn. (Monochlooracetylureum wordt in kouden alcohol weinig opgelost.)

Op deze wijze was dus het monochlooracetyldimethylureum moeielijk af te zonderen; daarom besloot ik zonder voorafgaande afzondering bij de alcoholische oplossing eene hoeveelheid zwavelureum te voegen, die theoretisch overeenkwam met de gebruikte hoeveelheid monochlooracetylchloride.

Daarna werd het mengsel in een waterbad bij 60° à 70° C verwarmd.

De verwarming had geruimen tijd geduurd, toen zich langzamerhand een zuiver wit, zwaar, kristallijn lichaam begon af te zetten, dat in uiterlijk voorkomen veel verschilde van het vroeger verkregene, lichte, vlokkige zoutzure sulfocarbamidacetylureum.

Onder het microscoop vertoonde het zich als rhombische plaatjes en octaëders, die geheel en al het voorkomen hadden van zoutzuur zwavelhydantoïnekristallen, zooals ik deze in den loop van mijne onderzoekingen menigmaal had verkregen. (Volgens MALY en VOLHARD kristalliseert zoutzuur zwavelhydantoïne in prisma's).

Het kristallijne produkt werd op een fitrum gebracht, met alcohol uitgewasschen, eerst tusschen filtreerpapier en daarna boven zwavelzuur gedroogd.

Eene kwantitatieve analyse der gedroogde stof had de volgende resultaten:

0,4320 G. stof leverde 0,3832 G. CO₂ en 0,1279 G. H₂O
0,4067 G. » » 0,6358 G. Ba SO₄ en 0,3658 G. Ag Cl.

waaruit wordt gevonden :

$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{N}(\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{NH}(\text{CH}_3) \\ \\ \text{CH}_2 - \text{NH} - \text{CS} - \text{NH}_2 \\ \text{a} \quad \quad \quad \text{b} \quad \quad \quad \text{eischt:} \end{array}$, HCl	$\begin{array}{c} \text{CO} \begin{cases} \text{NH} - \text{CH}_2 \\ \text{NH} - \text{CO} \end{cases} + \text{HCl} \\ \text{eischt:} \end{array}$
C .24.19.....	29.94.....	23.61 pct.
H . 3.29.....	5.40.....	3.28
S21.47....	13.31.....	20.98
Cl22.07....	14.74.....	23.27

Het geanalyseerde lichaam was dus zoutzuur zwavelhydantoïne.

Daar, zooals vroeger gebleken is, uit zoutzuur sulfocarbamidacetylureum bij ontleding in water zoutzuur zwavelhydantoïne ontstaat, zoo zou uit de vorming van dit laatste in bovengenoemde alcoholische oplossing kunnen worden afgeleid, dat door verwarming dier oplossing het

vooraf gevormde zoutzure sulfocarbamidacetyldimethylureum spoedig weer ontleed was geworden.

Ik beproefde daarom deze verbinding te bereiden zonder verwarming en onder afkoeling der alcoholische oplossing.

De vaste massa van monochlooracetyldimethylureum, bereid uit 2.2 G. monochlooracetylchloride en 2 G. dimethylureum werd in 20 G. alcohol van 90 pct. opgelost, hierbij 1.8 G. zwavelureum gedaan en nu werd de oplossing in een bak met sneeuw geplaatst.

Den volgenden dag waren de wanden der flesch bedekt met witte, tamelijk groote wratjes, die met de loupe als bundels van onduidelijke naaldjes werden erkend. Het gewicht der verkregen wratjes bedroeg 1.4 G.

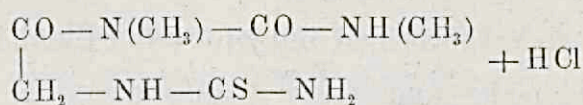
Een tweede oplossing liet ik in de koude staan, zonder ze door sneeuw af te koelen. Thans waren de wratjes, die ik den volgenden dag vond, wel dezelfde als de eerst verkregene, maar kleiner van vorm.

Door een kwalitatief onderzoek constateerde ik dat het produkt stikstof, zwavel en chloor bevatte, ~~doch~~^{en} dat het ~~geene~~ chloorwaterstofverbinding ^{moet} ~~kan~~ zijn.

De kwantitieve analyse leidde tot de volgende uitkomsten:

1 ^e bereiding	}	a. 0.2563 G. stof leverde 0.2728 G. CO ₂ en 0.1382 G. H ₂ O.
		b. 0.3690 G. » » 0.3467 G. BaSO ₄ en 0.2073 G. AgCl.
2 ^e bereiding	}	a. 0.3384 G. » » 0.3805 G. CO ₂ en 0.1806 G. H ₂ O.
		b. 0.2265 G. » » 46.2 cM ³ N (Barometerstand 759.6 mM., Temperatuur 19° C.)

hieruit vindt men:

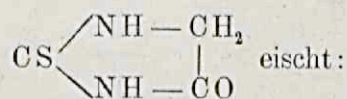


	1 ^e bereiding		2 ^e bereiding		eischt:
	a	b	a	b	
C ..	29.03.....		30.66.....		29.94 pct.
H ..	5.99.....		5.92.....		5.40
N ..			23.44.....		23.28
S ..		12.90.....			13.31
Cl ..		13.90.....			14.74

waaruit ik meen te mogen besluiten dat het geanalyseerde lichaam is: zoutzuur sulfocarbamidacetyldimethylureum.

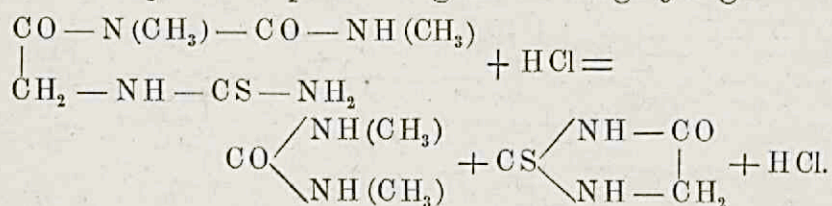
Het zoutzure sulfocarbamidacetyldimethylureum, dat in alcohol en aether onoplosbaar is, wordt daarentegen uiterst gemakkelijk door water opgelost. Wanneer men bij deze oplossing ammoniak voegt, zetten zich naaldjes af, evenals dit het geval was bij zoutzuur sulfocarbamidacetylureum, en welke naaldjes volgens onderstaande analyse insgelijks zwaveldydantoïne zijn
0.3870 G. stof leverde 0.4486 G. CO₂ en 0.1345 G. H₂O

waaruit gevonden wordt:



C ..	31.61.....	31.03 pct.
H ..	3.86.....	3.45

De moederloog van dit zwavelhydantoïne werd ingedampt; de overblijvende bruin gekleurde massa was zeer hygroskopisch, hetgeen een kenmerk voor dimethylureum is; bijgevolg heeft de ontleding van zoutzuur sulfocarbamidacetyldimethylureum plaats volgens de vergelijking:



Tegen mijne verwachting was dus dit lichaam niet méér stabiel dan sulfocarbamidacetylureum.

Bijgevolg kon ik thans, evenmin als bij laatstgenoemde stof, tot eene ontzwaveling van sulfocarbamidacetyldimethylureum overgaan.

BESLUIT.

Naar aanleiding der medegedeelde proeven, meen ik op de volgende resultaten de opmerkzaamheid te mogen vestigen:

1. Zwavelhydantoïnezuur kan nog bestaan, wanneer het bij zijne vorming vrij wordende zoutzuur niet wordt vastgelegd.
 2. Door inwerking van chloor op zwavelhydantoïne ontstaat een lichaam, dat vermoedelijk is glyoxylzwavelureum met een molecule water.
 3. Door inwerking van broom op zwavelhydantoïne ontstaat dibroomzwavelhydantoïne, terwijl de moederloog zuringzuur bevat.
 4. Monochloorracetylureum en zwavelureum werken op elkander in onder vorming van zoutzuur sulfocarbamidacetylureum.
 5. Monochlooracetyldimethylureum en zwavelureum werken op elkander in onder vorming van zoutzuur sulfocarbamidacetyldimethylureum.
-

STELLINGEN.

STELLINGEN.

1. De meening van MALY dat door inwerking van monochloorazijnzuur op zwavelureum het zwavelhydantoinzuur alleen dan bestaan kan, indien het gevormde zoutzuur onmiddellijk wordt vastgelegd, is onjuist.

2. Ten onrechte beweert CLAUS dat onder dezelfde omstandigheden, waaronder zwavelureum een chlooradditieprodukt vormt, zwavelhydantoinzuur reeds volkomen ontleed wordt.

3. Het atoomgewicht van Beryllium is 13,8.

4. Aluminium is trivalent.

5. HENRY's verklaring van de vorming van samengestelde aethers met organische zuren bij aanwending van zoutzuur verdient de voorkeur boven die van FRIEDEL.

6. Ten onrechte zegt KEKULÉ »Das Sättigen zweier »Verwantschaftseinheiten des Benzolkerns durch ein zwei-atomiges Atom, oder ein Sättigen dreier Verwantschaftseinheiten durch ein Atom eines dreiatomigen Elementes, ist der Theorie nach nicht möglich.»

(Chemie der Benzolderivate pg. 5).

7. Water wordt door Electrolyse ontleed in H en HO, niet in H₂ en O.

8. Men formuleere de Electrolytische wet van FARADAY : »een galvanische stroom, die door verschillende Electrolyten gaat, maakt in denzelfden tijd van elken dier »Electrolyten hetzelfde aantal affiniteiten vrij.»

9. De bepaling van het uitstralingsvermogen van stoffen, die in poedervorm op de wanden van een hollen koperen kubus worden gebracht, kan tot geene goede uitkomsten leiden.

10. De stelling van MELLONI dat klipzout alle warmtestralen in gelijke verhouding doorlaat is onjuist.

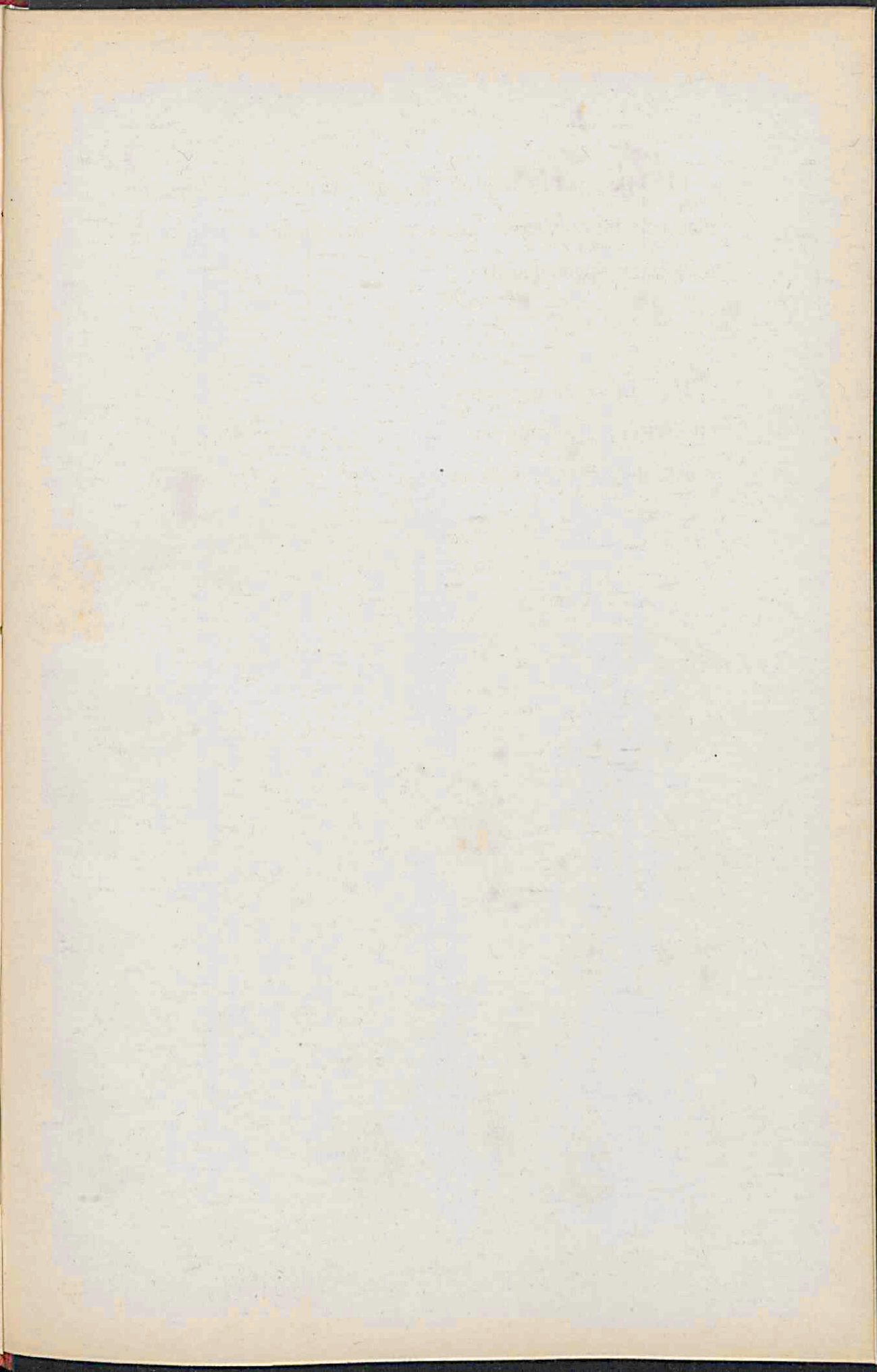
11. De werking der Telephoon berust op de verplaatsing der moleculen in den magneet en de ijzeren plaat, en niet op de beweging der plaat in haar geheel.

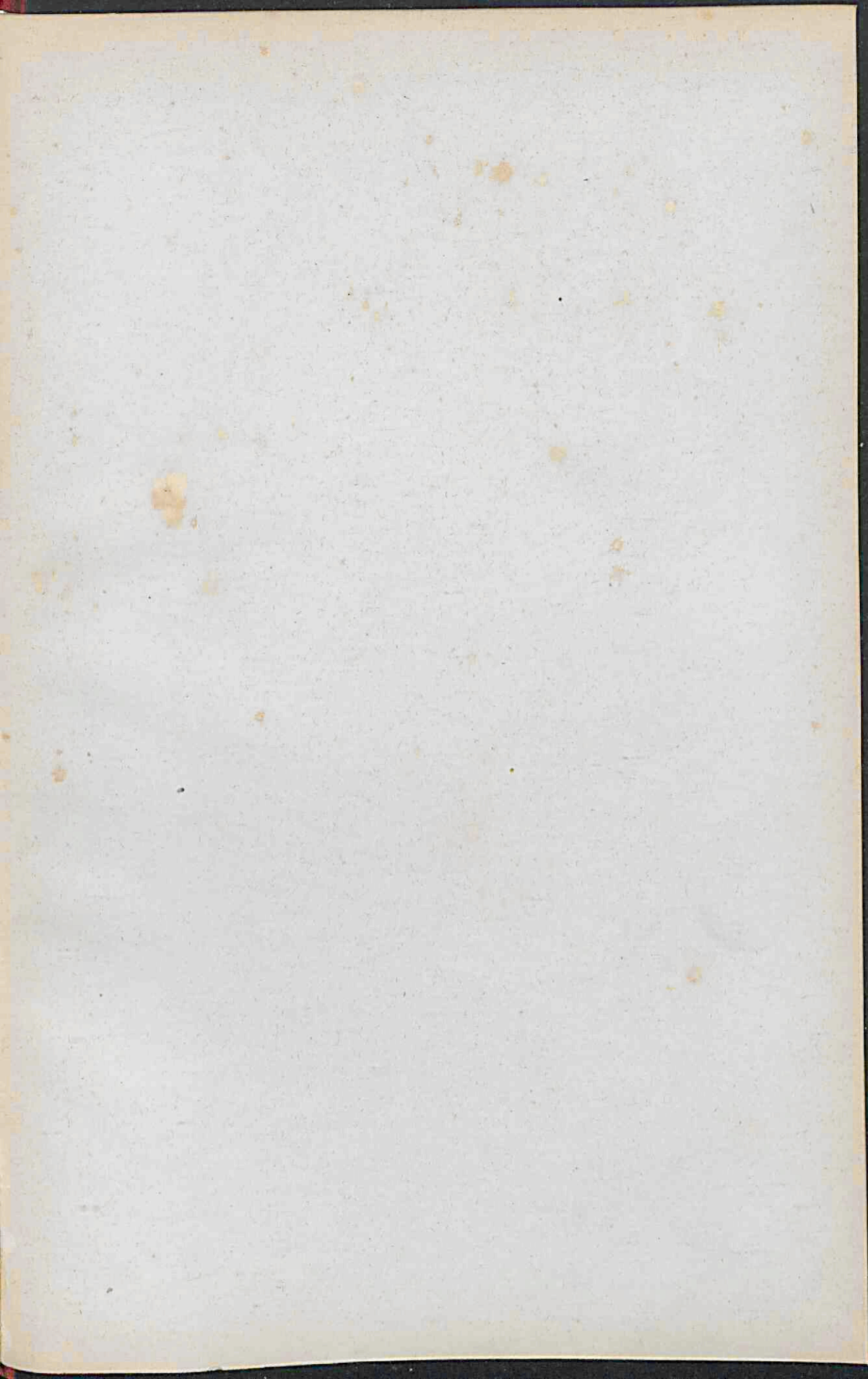
12. De werking der Microphoon als ontvanger berust op de veranderlijke uitzetting op de aanrakingsplaatsen; deze is het gevolg van de veranderlijke hoeveelheid warmte, welke op die plaatsen door den stroom van veranderlijke sterkte wordt opgeleverd.

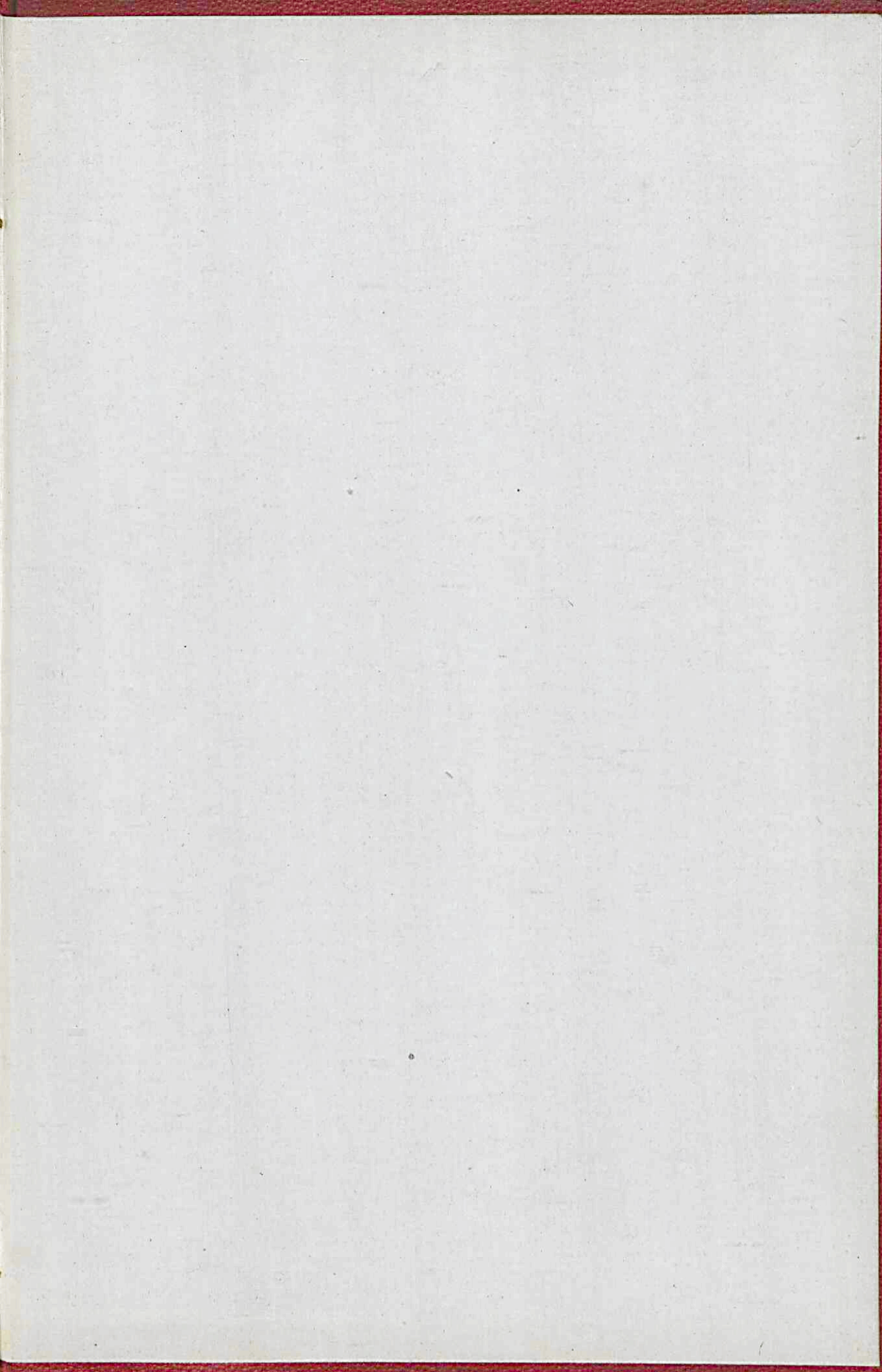
13. Het ontstaan der zoogenaamde metamorphische gesteenten wordt door geene der tot nog toe gestelde hypothesen voldoende verklaard.

14. De luchtbeweging in het lichaam der insecten met een buitenwaarts geopend tracheënstelsel is niet genoegzaam opgehelderd.

15. De vorming van organische stoffen in de plant, uit water, koolzuur en andere organische verbindingen wordt door SACHS verkeerdelijk assimilatie genoemd.









Diss

II