Wenn man folgende Formel für Döglingthran annimmt: $C_{62} H_{60} O_4$, entsprechend 80,77 % C, 12,93 H und 6,9 O, so kann der Döglingthran als eine Verbindung betrachtet werden

XXXI.

Ueber eine neue, aus dem Harnstoff entstehende Verbindung.

Von

Gustav Wiedemann in Berlin *).

(Auszug aus der Inauguraldissertation *De novo quodam corpore ex urea producto. Berol. 1847.*)

Wöhler fand **), dass der Harnstoff beim Schmelzen Ammoniak verliere und eine neue Verbindung zurücklasse, die Cyanursäure, welche schon früher von Scheele ***) bei der Destillation der Harnsäure beobachtet worden war. Die grosse Beständigkeit der Cyanursäure, welche der Cyansäure isomerisch ist, in die sie in der Hitze übergeht, während diese bei der gewöhnlichen Temperatur eine dritte isomerische Verbindung liefert, das Cyamelid ****), so wie die Erscheinung, dass die Cyanursäure durch Kochen des Melams mit concentrirten Säuren erhalten würde †), liessen in dem Harnstoff die Quelle zu einem noch reichlicheren Funde vermuthen.

*) Eine kurze Notiz von dieser Untersuchung ist bereits d. Journ. Bd. XLII, 255 mitgetheilt.

**) Ueber die Zersetzung des Harnstoffs und der Harnsäure bei erhöhter Temperatur. Poggend. Ann. Bd. XV, 619.

***) *Opusc. II, p. 76.*

****) Untersuchungen über die Cyansäure, von Liebig u. Wöhler. Poggend. Ann. Bd. XX, 369.

†) Ueber die Entstehung der Cyanursäure aus Melam, von F. Knapp. Lieb. Ann. XXI, 241.

Vor Kurzem hatten Liebig und Wöhler eine neue Verbindung aufgefunden, welche entsteht, wenn Harnstoff über seinen Schmelzpunkt erhitzt wird, und unlöslich zurück bleibt, wenn man die Masse mit heissem Wasser auszieht *). Sie drückten die Zusammensetzung der Verbindung durch die Formel $C_{12}H_8N_8O_4$ aus. Gerhardt und Laurent **) dagegen gaben die Zusammensetzung zu $C_{12}H_9N_9O_6$ an, wonach sie mit der des Ammelides übereinstimmen würde.

Noch weniger Sicheres wissen wir bisher von den Veränderungen der Salze des Harnstoffs, welche sie in der Hitze erleiden. Weniges haben Fehling und Pelouze über die Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs angegeben.

Fehling ***) fand, dass der salpetersaure Harnstoff, lange Zeit bei 100° erhitzt, schmelze und zwölf Procent verliere, indem er Kohlensäure und etwa das halbe Volumen Stickstoff entwickle; der Rückstand enthielt nur 30 bis 40 Procent Salpetersäure, während der salpetersaure Harnstoff etwa $43\frac{1}{2}\%$ davon enthält.

Pelouze ****) dagegen giebt an, dass der salpetersaure Harnstoff bei 140° etwa zersetzt werde, eine grosse Menge Gas gebe, welches aus 2 Vol. Kohlensäure und 1 Vol. Stickstoffoxydul bestehe †). Der Rückstand sei Harnstoff, gemischt mit salpetersaurem Ammoniak. Pelouze entwickelt die Zersetzung aus 4 Aeq. salpetersaurem Harnstoff:

Bei höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter, es bildet sich kohlen saures Ammoniak aus dem Harnstoff, Stick-

*) Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs. Lieb. Ann. Bd. LIV, 371.

**) *Ann. de Chim. et de Phys.* III. XIX, 93.

***) Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffes. Lieb. Ann. Bd. LV, 249.

****) D. Journ. Bd. XXVIII, 24.

†) An der angeführten Stelle ist ein Druckfehler zu verbessern, indem Stickstoffoxyd statt Oxydul gesetzt ist.

stoffoxydul und Wasser aus dem salpetersauren-Ammoniak, nicht aber Cyanursäure. Die Bildung dieser wird überhaupt durch die Gegenwart von salpetersaurem Ammoniumoxyd verhindert. Eine kleine Menge einer Säure erhielt Pelouze hierbei als Rückstand, deren Zusammensetzung er zweifelhaft lässt, jedoch die Formel $C_2 H_3 N_2 O_4$ dafür aufstellt, als eine, die ihm wahrscheinlich erschien.

Bei der Wiederholung und Ausdehnung der Versuche von Pelouze war es zunächst nöthig, die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs zu untersuchen, da Marchand ein saures Salz von Harnstoff beschrieben hatte, welches jedoch weder er selbst, noch Heintz (noch Fehling) wieder herstellen konnte. Der Harnstoff, welcher zu nachstehenden Versuchen verwendet wurde, war zum Theil aus Harn, zum Theil aus Cyaneisenkalium nach Wöhler's Vorschrift erhalten worden. Die Lösung wurde mit Salpetersäure gefällt, das Salz mit kaltem Wasser gewaschen und etwa bei 50° getrocknet.

Die Analyse wies die von Regnault gegebene Zusammensetzung nach, $C_2 H_5 N_3 O_8$, wonach 43,9% Salpetersäure mit 56,1% Harnstoff verbunden sind.

1) 0,3036 Grm. salpetersaurer Harnstoff gaben nämlich, mit Kupferoxyd verbrannt, 0,1102 Grm. Kohlensäure und 0,1152 „ Wasser.

2) 1,4257 Grm., mit kohlensaurem Baryt gekocht, gaben 1,3355 Grm. schwefelsaure Baryterde oder 0,6185 „ Salpetersäure.

3) 0,2692 Grm. gaben 79 Cb. C. Stickstoff bei 12° und 757,5 Mm.

Daraus ergiebt sich *):

Kohlenstoff	9,89
Wasserstoff	4,21
Stickstoff	34,55
Salpetersäure	43,39.

Die Formel $C_2 H_5 N_3 O_8$ verlangt:

*) Die Aequivalente sind nach den Bestimmungen von Marchand u. Erdmann und Pelouze genommen: H = 1; C = 6; N = 14; O = 8; Cu = 31,73; Ba = 68,6.

C	9,76	}	Harnstoff	56,10
H	4,06			
N	34,15	}	Salpetersäure	43,90
O	52,03			
	<u>100,00</u>			<u>100,00</u>

Erhitzt man den salpetersauren Harnstoff über der Lampe, so schmilzt er bei 152° C. und entwickelt dabei ein so grosses Volumen von Kohlensäure und Stickstoff, während kohlen-saures Ammoniak sublimirt, dass die Masse leicht übersteigt.

Während diese Gase sich entwickeln, steigert sich die Temperatur, auch wenn die Lampe entfernt wird, von selbst etwa bis auf 200°. In dem geschmolzenen Rückstande findet sich viel salpetersaures Ammoniak und eine kleine Menge der von Pelouze aufgefundenen Säure, welche nur etwa den zwanzigsten Theil der angewendeten Menge des salpetersauren Harnstoffs beträgt. Um diese zu gewinnen, wird der Rückstand in kochendem Wasser gelöst, welchem einige Tropfen Salpetersäure beige-fügt sind, um das kohlen-saure Ammoniak zu zerstören. Ist die Wassermenge nicht zu gross, so krystallisirt die Säure beim Erkalten zum grössten Theil heraus. Um aus der Mutterlauge den Rest der Säure zu gewinnen, wird sie mit basisch-essigsau-rem Bleioxyd gefällt, von der Flüssigkeit, welche salpetersaures Ammoniak und eine neue Verbindung enthält, welche mit Kupferoxyd und Kali roth wird und die später erwähnt wird, abfiltrirt; der Niederschlag, in heissem Wasser vertheilt, wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit heissem Wasser ausgezogen und die Flüssigkeiten bis zur Kry-stallisation eingedampft. Durch Umkrystallisiren oder nochmaliges Binden an Bleioxyd werden die Krystalle weiss erhalten.

Die so erhaltene Säure bildet spitze Blätter von grossem Glanze, ohne Geschmack, zwischen den Zähnen knirschend; Alkohol und kaltes Wasser lösen sie schwierig auf, heisses Wasser leichter, die Lösung röthet blaues Lakmuspapier. Auf dem Platinblech wird sie, ohne irgend welchen Rückstand zu lassen, zerstört und verflüchtigt. Ueber Schwefelsäure längere Zeit ge-trocknet oder bis 100° erhitzt, verliert sie 22 $\frac{8}{100}$ Wasser.

- 1) 0,3135 Grm. der Säure verloren üb. Schwefelsäure 0,069 Grm.
- 2) 0,3513 „ „ „ bei 100° C. 0,0775 Grm.
- 3) 0,510 „ „ „ „ 0,1115 „

I.	II.	III.
22,01 $\frac{g}{g}$	22,06 $\frac{g}{g}$	21,86 $\frac{g}{g}$.
Die bei 110° getrocknete Säure gab bei der Analyse:		
1) 0,3985 Grm.,	0,4100 Grm. C	und 0,0880 Grm. Aq.
2) 0,3388 „	0,347 „ „ „	0,0778 „ „
3) 0,2127 „	59 Cb. C.	Stickstoff bei 10,5° C. und 758,3 Mm.

Daraus folgt: $C_6 H_3 N_3 O_6$.

			Berechnet.
C	28,06	27,94	27,91
H	2,45	2,55	2,32
N	—	32,81	32,56
O	—	—	37,21
			<u>100,00.</u>

Die Wassermenge beträgt 4 Äquivalente oder 21,75 $\frac{g}{g}$.

Die Zusammensetzung der Säure ist also dieselbe wie die der Cyanursäure.

Dass beide Säuren wirklich identisch seien, ergibt sich daraus, dass sie beide mit essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd unter Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag geben; dass beide bei der trockenen Destillation eine Säure bilden, welche mit Leichtigkeit für Cyansäure erkannt wird. Eben so geben beide, mit ammoniakalischer Kupferoxydlösung gemischt, einen violetten Niederschlag. Dieses Salz, eine Verbindung der Cyanursäure mit Kupfer- und Ammoniumoxyd, ist in kochendem Wasser und überschüssigem Ammoniak sehr schwierig löslich, in kaltem Wasser fast ganz unlöslich. Aus der kochenden Lösung setzt es sich daher beim Erkalten nach einiger Zeit völlig ab. Aus der kalten Lösung der Cyanursäure und der ammoniakalischen Kupferoxydlösung schlägt sich die Verbindung als ein sehr hygroskopisches Pulver nieder; aus der heissen Lösung hingegen setzt es sich in Form brauner glänzender Blätter ab, obgleich in sehr geringer Menge.

Die Analysen wurden angestellt mit der aus der Cyanursäure und der aus dem salpetersauren Harnstoff bereiteten Verbindung.

- 1) 0,4562 Grm. des Salzes, aus dem salpetersauren Harnstoff dargestellt, gaben 0,1007 Grm. Kupferoxyd = 22,08 $\frac{g}{g}$.
- 2) 0,5630 Grm., aus Cyanursäure dargestellt, gaben 0,1260 Grm. = 22,38 $\frac{g}{g}$.

- 3) 1,0235 Grm. gaben, mit Salpetersäure befeuchtet und ge-
glüht, 0,2300 Grm. Cu O.
4) 0,4615 Grm. gaben 0,3435 Grm. Kohlensäure und 0,1320
Wasser.
5) 0,3880 Grm. gaben 0,2848 Grm. Kohlensäure und 0,1110
Wasser.
6) 0,3793 Grm. gaben 108 Cb. C. Stickstoff bei 22,75° C. und
755 Mm.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kupferoxyd	22,08	23,38	22,47	—	—	—
Kohlenstoff	—	—	—	20,29	20,00	—
Wasserstoff	—	—	—	3,18	3,18	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	32,03.

Daraus folgt: $\text{Cu O} + \text{C}_6 \text{H}_5 \text{N}_4 \text{O}_5$.

Darnach enthält das Salz in 100 Th.:

Kohlenstoff	20,37
Wasserstoff	2,83
Stickstoff	31,69
Sauerstoff	22,64
Kupferoxyd	22,47
	<u>100,00.</u>

Wenn die Cyanursäure, wie man früher angenommen, be-
steht aus $\text{C}_6 \text{N}_3 \text{O}_3 + 3 \text{Aq}$, so ist das Salz zusammenge-
setzt aus:

Dann würde das Salz drei Basen enthalten. Wenn die Säure
jedoch, wie Wöhler *) annimmt, besteht aus: $\text{C}_6 \text{H N}_3 \text{O}_4 +$
 $2 \dot{\text{H}}$ und in den neutralen Salzen 2 Aequivalente Basis enthalten
sind, wie aus dem Barytsalz hervorgeht, $\text{C}_6 \text{H N}_3 \text{O}_4 + 2 \text{Ba O}$,
so besteht das Salz aus:

Obgleich aus Allem sich ergab, dass die Säure von Pe-
louze und die Cyanursäure identisch seien, so war es doch
noch möglich, dass durch Aenderung der Umstände eine andere

*) Grundriss der anorgan. Chem. 9. Liefer. S. 113.

Verbindung hervorgebracht werden könnte. Bei welcher Temperatur aber auch die Zersetzung geschah, stets bildete sich die Cyanursäure; eben so wenn der salpetersaure Harnstoff mit Ammoniak oder mit Salpetersäure befeuchtet der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wurde.

Wird der bei 150° zersetzte salpetersaure Harnstoff längere Zeit bei höherer Temperatur erhalten, so zerlegt sich alle Cyanursäure, und nur salpetersaures Ammoniumoxyd bleibt zurück.

Wird die Flüssigkeit, aus welcher die durch Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs gebildete Cyanursäure durch Bleioxyd abgeschieden ist und die salpetersaures Ammoniumoxyd enthält, mit einer Kupferoxydlösung und einigen Tropfen Kali versetzt, so röthet sie sich. Die darin enthaltene Verbindung kann erhalten werden, wenn man das überschüssige Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit eindampft. Ehe das salpetersaure Ammoniumoxyd anschiesst, bilden sich kleine weisse Krystalle, welche die erwähnte Reaction mit Kupferoxyd und Kali zeigen und eine bisher unbekannte Verbindung darstellen, die ihrer Zusammensetzung nach *Biuret* genannt wird. Das Biuret entsteht nicht allein aus dem salpetersauren, sondern auch aus dem freien Harnstoff. Derselbe wird im Oelbade lange Zeit zwischen 150° und 170° erhalten.

Die geschmolzene Masse entwickelt Ammoniak, Wasserdämpfe und etwas kohlensaures Ammoniak, sodann setzt sie die von Liebig und Wöhler gefundene Verbindung ab, welche Laurent und Gerhardt für Ammelid erklärt haben und die im Folgenden, ohne damit etwa eine Beistimmung ausdrücken zu wollen, mit diesem Namen bezeichnet werden soll. Die Masse wird mit Wasser ausgezogen, wobei das meiste Ammelid zurückblieb; die Flüssigkeit wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, welches die Cyanursäure und das gelöste Ammelid niederschlug. Das überschüssige Bleioxyd wurde mit Schwefelwasserstoff abgeschieden, die Flüssigkeit eingedampft, wobei körnige Krystalle von Biuret anschossen, die durch Umkrystallisiren gereinigt und ganz weiss erhalten wurden.

Die so erhaltene Verbindung wird leicht in kaltem Wasser, leichter noch in heissem und in Alkohol gelöst, aus welchem sie wasserfrei in langen Blättern krystallisirt. Aus Wasser krystallisirt, schliesst sie 15% Wasser ein, welche an der trocknen

Luft und bei 100° entweichen. Die Zusammensetzung ist:
 $C_4 H_5 N_3 O_4 + 2 Aq.$ Dieser entsprechen 14,88 g Aq.

1) 0,3840 Grm., aus Wasser krystallisirt, gaben bei 100° 0,057 Grm. Wasser oder 14,96 g.

2) 0,3075 Grm. verloren 0,046 Grm. Wasser oder 14,84 g.

Die wasserfreie Verbindung gab:

1) 0,2615 Grm. Substanz 0,222 Grm. $\bar{C}$; 0,1175 Grm. Aq.

2) 0,3200 „ „ 0,272 „ „ 0,1395 „ „

3) 0,3485 „ „ 0,296 „ „ 0,1545 „ „

4) 0,2906 „ „ 0,2483 „ „ 0,1355 „ „

5) 0,2561 „ gaben 0,2200 Grm. $\bar{C}$ und 0,1120 Grm. Aq.

6) 0,3663 „ „ 0,3150 „ „ „ 0,1565 „ „

7) 0,2373 „ „ 84 Cb.C. Stickstoff bei 19,5° C. u. 757,5 Mm.

8) 0,3667 „ „ 130 Cb.C. „ „ 21,5° C. u. 763,7 „

Die Analysen 1, 7, 8 waren angestellt mit Biuret, welches aus Wasser krystallisirt war. 2, 3, 4 mit solchem, welches aus Alkohol erhalten war, 5, 6 mit solchem, das aus salpetersaurem Harnstoff erhalten war.

		Berechnet.			Gefunden.			
Kohlenstoff	4	23,30	23,19	23,19	23,16	23,30	23,37	23,42
Wasserstoff	5	4,85	4,97	4,85	4,93	5,18	4,85	4,75
Stickstoff	3	40,77	40,59	40,58				
Sauerstoff	4	31,08						
		100,00.						

Das Atomgewicht der wasserfreien Verbindung ist 103 (H = 1) oder 1287,5 (O = 100), der wasserhaltigen 121 oder 1512,5.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Biuret in der Kälte, ohne irgend eine Zersetzung. Nach Sättigung der Flüssigkeit mit kohlenaurer Baryterde krystallisirte reines Biuret aus der abfiltrirten Lösung. Salpetersäure löst das Biuret gleichfalls ohne Zersetzung, selbst im Sieden; rauchende Salpetersäure zerstört es. Die wässrige Lösung wird weder von essigsäurem Bleioxyd, noch ammoniakalischem salpetersaurem Silberoxyd, noch Gerb- oder Gallussäure gefällt. Es scheint sich also mit Säuren nicht verbinden zu können. Eben so wenig scheint es Verbindungen mit Basen eingehen zu können, wenigstens würden sie durch Kohlensäure schon zerlegt werden.

Ausserdem zeigt das Biuret keine andere ausgezeichnete

Reaction als die, mit der Kupferoxydlösung und kaustischem Kali die eigenthümliche rothe Farbe zu geben; hierzu ist nur nöthig, dass das kaustische Kali im Ueberschuss vorhanden sei. Wird eine ammoniakalische Kupferoxydlösung angewendet, so ist es nöthig, dass das Biuret in nicht zu geringer Menge in der Flüssigkeit sei, damit die blaue Farbe nicht die rothe entstehende verdecke. Wird die rothe Flüssigkeit fast bis zur Trockne verdampft, so entstehen kleine rothe Krystalle; diese rein zu erhalten, so dass sie hätte analysirt werden können, glückte bis jetzt nicht.

Die Entstehung des Biurets ist sehr einfach, denn man braucht nur von 2 Aeq. Harnstoff 1 Aeq. Ammoniak abzuziehen, und die Zusammensetzung der neuen Verbindung bleibt übrig:

Wird aus diesem von Neuem Ammoniak ausgetrieben, so erhält man Cyanursäure:

Aus der Zusammensetzung des Biurets folgt, dass es, ähnlich wie der Harnstoff, besteht aus 2 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniumoxyd (mit 1 Aeq. Wasser), so wie der Harnstoff aus 1 Aeq. Cyansäure und 1 Aeq. Ammoniumoxyd zusammengesetzt ist.

Nach Berzelius besteht der Harnstoff aus Urenoxyd-Ammoniak ($\text{C}_2 \text{H N O}_2$) + N H_3 = $\ddot{\text{U}}\text{r Ak.}$ Dann würde das Biuret sein Zweifach-Urenoxyd-Ammoniak $2 (\text{C}_2 \text{H N O}_2) + \text{N H}_3$ = $\ddot{\text{U}}\text{r}_2 \text{ Ak.}$ Hiernach ist der Name *Biuret* gewählt.

Es war möglich, dass das Biuret eine Verbindung von Cyanursäure mit Harnstoff wäre, welche im *status nascens* mit dem noch unzerlegten Harnstoff sich verbände. Eine solche Verbindung ist von Kodweiss *) bei der trocknen Destillation der Harnsäure entdeckt worden; man kann sie nach ihm auch durch Vermischen von Cyanursäure mit heisser Harnstofflösung erhalten. Das Biuret enthält jedoch, wie alle Reactionen zeigen, keine

*) Poggend. Ann. Bd. XIX, 11.

Cyanursäure. Die Analyse mit dem durch Zusammenbringen von Cyanursäure und Harnstoff erhaltenen Präparate, welches in zerbrechlichen Nadeln anschoss, zeigte folgende Zusammensetzung desselben:

- 1) 0,344 Grm. gaben 0,321 Grm. $\bar{C}$, 0,1188 Grm. Aq.
- 2) 0,4207 „ „ 0,3925 „ „ 0,151 „ „
- 3) 0,370 „ „ 120 Cb. C. N bei 21,5° C. und 755,9 Mm.

Daraus folgt die Zusammensetzung $C_8 H_7 N_5 O_8$:

	Berechnet.	Gefunden.
C_8	25,40	25,45
H_7	3,70	3,84
N_5	37,04	36,78
O_8	33,86	
	100,00.	

Darnach ist die rationelle Formel nach Wöhler's Ansicht von der Cyanursäure:

Es hat sich aus vorstehender Untersuchung also ergeben:

1) Die von Pelouze entdeckte Säure, welche bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs in der Hitze entsteht, ist Cyanursäure.

2) Sowohl aus dem Harnstoff als der salpetersauren Verbindung entsteht ein neuer Körper, dessen Bildung bisher übersehen wurde, weil er sich bei höherer Temperatur in Cyanursäure und Ammoniak zerlegt.

Somit wird der freie Harnstoff und der salpetersaure Harnstoff bei einer Temperatur, die seine Schmelzhitze wenig übersteigt, in die von Wöhler und Liebig umgewandelte Verbindung zerlegt, welcher sie die Formel $C_{12} H_8 N_8 O_4$ beilegen, und in eine neue Verbindung, welche als aus 2 Aeq. Urenoxyd und 1 Aeq. Ammoniak zusammengesetzt betrachtet werden kann.

Wird der salpetersaure Harnstoff bis auf 140° erhitzt, so entweicht Kohlensäure und Stickstoffoxydul, während salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zurückbleiben.

Bei höherer Temperatur würde sich Cyanursäure aus dem Harnstoff bilden, wenn dieser nicht durch das Stickstoffoxydul grösstentheils zerlegt würde.