Kupferwasserstoff der Geruch der frischen Thiere auftrate, was jedoch nicht der Fall war; ich muß daher die Entscheidung dieses Gegenstandes auf meine spätere Untersuchung verschieben.

Heidelberg, den 10. Februar 1860.

Ueber die Natur der Allophansäure;

von *Adolf Baeyer*.

(Der Brüsseler Academie vorgelegt im August 1859.)

Schon vor langer Zeit haben Liebig und Wöhler*) durch die Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol einen merkwürdigen Körper kennen gelehrt, den sie zuerst für Cyansäureäther hielten, und erst später, als sie die Verschiedenheit in der Zusammensetzung erkannten, aus diesem Grunde Allophansäureäther benannten. Richardson**) und Schlieper***) stellten die entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen dar, die in ihrem Verhalten große Aehnlichkeit mit der Aethylverbindung zeigen.

Liebig und Wöhler†) betrachteten ihre Verbindung als den Aether einer eigenthümlichen Säure, und wurden besonders durch das Verhalten derselben gegen Alkalien in der Kälte in dieser Ansicht bestärkt, indem es ihnen gelang,

*) Pogg. Ann. XX, 395; diese Annalen LVIII, 260; LIX, 291; Liebig, diese Annalen XXI, 125.

**) Diese Annalen XXIII, 138.

***) Diese Annalen LIX, 23.

†) Diese Annalen LIX, 291.

auf diesem Wege ein entsprechendes Baryt- und Kalisalz darzustellen. Gerhardt *) verglich die Allophansäure mit der Carbaminsäure und leitete sie vom kohlen-sauren Harnstoff ab, wie die Carbaminsäure vom doppelt-kohlen-sauren Ammoniak. Das Zerfallen der allophansäuren Salze beim Erhitzen in kohlen-saures Salz und Harnstoff diene dieser Ansicht zur Stütze.

Außer den beiden eben angeführten Zersetzungen der Allophanverbindung existirt noch eine dritte, nämlich in Cyanursäure und Alkohol. Allophansäureäther trocken erhitzt spaltet sich in Alkohol und Cyanursäure, und eben so liefern kochende Alkalien mit demselben Cyanursäuresalz und Alkohol. Mir scheint diese letztere Zersetzung Anhalt zu geben für eine Ansicht, die nicht nur ein einfacher Ausdruck für die bekannten allophansäuren Verbindungen ist, sondern auch die im folgenden beschriebenen eigenthümlichen Körper auf eine zwanglose Weise an jene anreihet.

Da man bisher nur die Einwirkung der Cyansäure auf einsäurige Alkohole studirt hatte, so fand ich mich veranlaßt, ihr Verhalten gegen Glycol und Glycerin zu untersuchen.

Das *Glycerin* absorbirt mit Leichtigkeit die Dämpfe der Cyansäure und verwandelt sich dabei in eine weißse klebrige Masse. Diese löst sich in Alkohol mit Zurücklassung von etwas Cyamelid und liefert beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung kleine durchscheinende Warzen, die harte Krusten bilden. Zum vollständigen Auskrystallisiren ist oft viel Zeit nöthig, besonders wenn noch viel Glycerin zugegen ist; man thut daher besser das Rohproduct zuerst mit etwas kaltem Alkohol zu waschen. Die Warzen noch einmal umkrystallisirt und bei 100° getrocknet gaben folgende Zahlen :

*) *Traité de chim. org.* I, 416.

- I. 0,4626 Grm. mit chromsaurem Blei und metallischem Kupfer verbrannt lieferten 0,5672 Grm. CO_2 und 0,2401 Grm. HO .
- II. 0,5245 Grm. gaben 0,6502 CO_2 und 0,2716 HO .
- III. 0,3678 Grm. gaben 0,4010 Pt.

Hiernach ergeben sich folgende Zahlen :

berechnet		gefunden		
		I.	II.	III.
C_{10}	33,7	33,5	33,8	—
H_{10}	5,6	5,7	5,7	—
O_{10}	—	—	—	—
N_2	15,7	—	—	15,5.

Die Substanz besitzt also die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_{10}\text{N}_2$, sie ist eine Addition von 2 Moleculen Cyansäure und einem Molecul Glycerin :

Das allophansaure Glycerin besitzt weder Geruch noch Geschmack, löst sich langsam aber reichlich in Wasser und ziemlich leicht in kochendem Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten in Warzen abscheidet. Trocken erhitzt schmilzt es etwa bei 160° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelatinösen Masse erstarrt. Steigert man die Temperatur, so entwickelt sich sehr viel kohlensaures Ammoniak und die Masse bräunt sich schliesslich, unter Verbreitung eines Geruches nach verbranntem Horn. Durch verdünnte Säuren wird es in der Kälte nicht zersetzt, concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören dasselbe unter Entwicklung von Kohlensäure. Mit Barythydrat und Wasser zusammengerieben löst es sich mit Leichtigkeit, aber die klare filtrirte Lösung setzt schon nach kurzer Zeit einen voluminösen, aus mikroskopischen Nadeln bestehenden Niederschlag ab, der kohlensaurer Baryt ist. Selbst wenn die Menge des Baryts unzureichend ist, findet dieß statt, und

ich habe vergeblich versucht, auf diese Weise allophan-sauren Baryt zu erhalten. Eine gewisse Menge scheint sich jedoch zu bilden, da die Flüssigkeit selbst nach langem Stehen noch durch Erhitzen kohlensauren Baryt ausscheidet. Setzt man bei unzureichendem Baryt Alkohol der Flüssigkeit zu, so erhält man allophansaures Aethyl, wahrscheinlich in Folge einer katalytischen Wirkung. Beim Erhitzen einer Lösung von Barythydrat und allophan-saurem Glycerin erhält man nichts anderes als kohlensauren Baryt, Harnstoff und Glycerin. In alkoholischer Kalilösung ballt die Glycerinverbindung zuerst zu einer klebrigen Masse zusammen, löst sich allmählig darin auf und scheidet lange Nadeln aus, die sich nach einiger Zeit in kleine voluminöse Nadelchen verwandeln. Diese Nadeln scheinen mir äthylkohlensaures Kali zu sein; allophansaures Kali konnte ich nicht entdecken.

Glycol absorbirt die Dämpfe der Cyansäure mit mehr Energie wie das Glycerin, und es ist deshalb zweckmässig, das Gefäß während der Reaction abzukühlen. Man erhält so eine feste weisse Masse, die sich in kochendem Alkohol löst. Beim Erkalten setzen sich farblose glänzende Blätter von allophan-saurem Glycol ab. Bei 100° getrocknet gab diese Substanz folgende Zahlen :

- I. 0,4036 Grm. Substanz gaben 0,4909 CO₂ u. 0,2093 HO.
- II. 0,4560 Grm. gaben 0,5492 CO₂ u. 0,2316 HO.
- III. 0,4128 Grm. gaben 1,2737 Platinsalmiak.

Hieraus ergeben sich folgende Werthe :

		Gefunden		
	Berechnet	I.	II.	III.
C ₈	32,5	33,0	32,9	—
H ₈	5,4	5,7	5,6	—
O ₈	—	—	—	—
N ₂	19,2	—	—	19,2.

Das allophansaure Glycol entspricht also genau der Glycerinverbindung :

In Alkohol und Wasser löst es sich leichter wie diese, ist ohne Geschmack und Geruch und schmilzt bei 160° ohne Zersetzung zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, die beim Erhalten krystallinisch erstarrt. Stärker erhitzt entwickelt es kohlen-saures Ammoniak und eine dicke Flüssigkeit destillirt über, während wenig Cyanursäure zurückbleibt. Concentrirte Säuren zersetzen dasselbe; gegen Barythydrat verhält es sich wie die Glycerinsubstanz, eben so mit alkoholischer Kalilösung. Concentrirte wässrige Kalilauge zersetzt es ebenfalls ohne Bildung von Cyanursäure.

Die Bildungsweise der beiden so eben beschriebenen Substanzen ist vollkommen der des allophansauren Aethyls entsprechend. Zwei Molecule Cyansäure vereinigen sich immer mit einem Molecul Alkohol, mag dieser nun ein-, zwei- oder dreisäurig sein :

Man kann Liebig's und Wöhler's Betrachtung des allophansauren Aethyls auch auf die beiden anderen Substanzen ausdehnen und sie als basische Aether des Glycols und Glycerins ansehen, entsprechend dem einfach-essig-sauren Glycol und dem Monacetin :

Indessen spricht das Verhalten unserer Verbindungen nicht sehr für eine solche Ansicht. Einerseits wäre es nämlich auffallend, daß die Wirkung der Cyansäure bei der Bildung basischer Aether stehen bleibt, und andererseits kann

man nicht einsehen, weshalb die Glycerin- und die Glycolsubstanz sich anders gegen Alkalien verhalten sollten, wie die Aethylverbindung. Offenbar müßte bei dieser Betrachtungsweise die Allophansäure sich in gleicher Weise auf Baryt übertragen lassen.

Gerhardt's Ansicht, die Allophansäure als Kohlensäure + Harnstoff zu betrachten, ist allerdings der Ausdruck der endlichen Zersetzung dieser Körper, sie scheint mir aber auch weiter nichts zu sein.

Wie schon oben erwähnt worden, kann man ausserdem die Allophansäure mit der Cyanursäure vergleichen. Man kann sich vorstellen, dafs, ebenso wie sich 3 Molecule Cyansäure zu einem Molecul Cyanursäure vereinigen, sich auch 2 Molecule Cyansäure und 1 Molecul Alkohol zu einem Ganzen verbinden, dem allophansauren Aether. Und wie sich die Cyanursäure beim Erhitzen wieder in Cyansäure spaltet, so zerfällt auch die Aethylverbindung in die Elemente, aus denen sie entstanden. Eine Verbindung der Eugensäure, die ich sogleich näher beschreiben werde, zeigt dasselbe Verhalten; beim Erhitzen destillirt Eugensäure über, es bleibt Cyanursäure zurück, die offenbar durch eine Umlagerung der Cyansäuremolecule entstanden, und welche durch weiteres Erhitzen wie bekannt diesen Körper in Freiheit setzt.

Die Cyanursäure kann man nun auf verschiedene Weise betrachten. Man kann sie ansehen als eine additionelle Molecularaneinanderlagerung, oder als drei Ammoniak, die durch eben so viel Carbonyle zusammengehalten werden, oder auch endlich als die dem festen Chlorcyan entsprechende dreibasische Säure mit dem dreiatomigen Radical Cy_3 . Die beiden ersten Ansichten machen die Vergleichung mit der Allophansäure sehr leicht. In dem einen Falle tritt ein Mol. Alkohol, Glycol oder Glycerin an die Stelle eines Mol. Cyansäure, in dem andern schnallt ein Carbonyl- anstatt eines

diefs mit anderen Worten eine Wirkung des Baryhydrats in statu nascenti.

Allophans.

Glycol

Die Cyansäure wirkt auf ähnliche Weise wie auf die Alkohole auch auf Körper, die wenig Aehnlichkeit mit diesen bieten.

Eugensäure verschluckt z. B. begierig die Dämpfe derselben und verwandelt sich in eine dicke Masse, die in heissem Alkohol gelöst beim Erkalten lange glänzende Nadeln liefert. Diese bei 100° getrocknet lieferten folgende Zahlen bei verschiedenen Darstellungen :

- I. 0,2432 Grm. gaben 0,5084 CO₂ und 0,1278 HO.
- II. 0,3620 Grm. gaben 0,7605 CO₂ und 0,1857 HO.
- III. 0,1857 Grm. gaben 0,3948 CO₂ und 0,0993 HO.
- IV. 0,2781 Grm. gaben 0,4988 Platinsalmiak.

Das Resultat hiervon ist :

	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C ₂₄	57,6	57,0	57,3	57,9
H ₁₄	5,6	5,8	5,7	5,9
N ₂	11,2	—	—	11,3
O ₈	—	—	—	—

Diese Substanz ist also auch *allophansaure Eugensäure* :

Die Eugenallophansäure ist nicht in Wasser löslich, wenig in kaltem, reichlich in heissem Weingeist. Sie besitzt eine starke Krystallisationskraft, so dafs selbst kleine Mengen einer Lösung verhältnifsmäfsig lange Nadeln liefern. Die Verbindung ist leicht in Aether löslich, ohne Geruch und Geschmack, besitzt Seideglanz und ist an der Luft beständig.

Concentrirte Säuren zersetzen dieselbe; Barythydrat mit ihr und Wasser zusammengerieben giebt einen dicken Brei, der aus eugensaurem und allophansaurem Baryt besteht. Mit alkoholischer Kalilösung scheint sie kein allophansaures Kali zu geben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Eugenallophan-säure in Eugensäure und Cyanursäure, weil die Cyansäure nicht wie in der Glycerin- und Glycolverbindung die Elemente des Wassers vorfindet, um kohlsaures Ammoniak zu geben.

Die so eben besprochenen Verbindungen haben noch von einer anderen Seite einiges Interesse. Glycol und Eugensäure und besonders Glycerin sind Körper, die nicht viel Neigung besitzen, krystallinische Verbindungen zu geben, während ihre Allophanate mit großer Leichtigkeit krystallisiren. Wenn nun, wie zu vermuthen ist, dieser Umstand auch bei anderen ähnlichen Verbindungen stattfindet, so kann man vielleicht dieß benutzen, um Körper, die durch ihre physikalischen Eigenschaften der Untersuchung Hindernisse in den Weg legen, in eine für die Analyse geeignete Form zu bringen. Und vielleicht können diese Verbindungen unter Umständen selbst dazu dienen, das Moleculargewicht zu bestimmen, wo die gewöhnlichen Mittel nicht ausreichen.

Aus dem Verhalten der Eugensäure gegen Cyansäure ergibt sich, daß dieser Körper wenigstens hierin den Alkoholen anzureihen ist, da die Aldehyde sich nicht direct verbinden, sondern unter Austritt von Kohlensäure Trigensäuren bilden. Die Verbindung mit dem gewöhnlichen Aldehyde ist schon von Liebig und Wöhler dargestellt und ich habe mit dem Baldrianaldehyde die entsprechende Trigensäure erhalten :

Man kann diese Substanzen als Cyanursäure betrachten, in der das Radical Carbonyl durch C_4H_4 oder $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ vertreten ist.

Cyanursäure

Trigensäure

Baldriantrigensäure

Schließlich bemerke ich noch, daß ich mich mit Vortheil zur Darstellung der Cynsäure anstatt einer Retorte eines Verbrennungsrohres bedient habe, das rechtwinkelig umgebogen und so in einem Verbrennungsofen angebracht ist, daß man das Knie noch erhitzen kann. Fängt man nun von diesem an das Rohr langsam zu erhitzen, so erleidet man viel weniger Verlust durch Bildung von Cyamelid, als wenn man in einer Retorte operirt, vorzüglich wenn die Natur des Versuchs es gestattet, zu gleicher Zeit einen langsamen Strom von Kohlensäure über die Cyanursäure streichen zu lassen.

Notiz über die Ausdehnung homologer Flüssigkeiten;

von *D. Mendelejeff*.

Die Volumveränderung durch Erwärmung läßt sich ausdrücken durch die Formel :

$$V_t = 1 + at + bt^2 + ct^3 + \dots \quad \text{I.}$$

in welcher das Volumen bei $0^0 = 1$ und das bei $t^0 = V_t$ gesetzt. Dieselbe zeigt, daß der Ausdehnungscoefficient α für verschiedene Temperaturen nicht gleich bleibt. Bei t^0 ist der wahre Ausdehnungscoefficient*) :

*) Coefficient réel de dilatation à t^0 ; Regnault, Relation des expériences des machines à vapeur; Paris 1847, T. I, p. 328.