Erwähnen wir ferner noch, daß die Weinsäure zwei Moleküle Wasser enthält, die nur unter dem Einflusse von Basen eliminirt werden, während die Schwefelessigsäure dagegen ihren ganzen Wassergehalt leicht verliert, mit Ausnahme der beiden Moleküle, die den zwei Molekülen Basis in dem schwefelessigsauren Silberoxyd entsprechen. Bei Vergleichung beider Formeln hat man nun:

wo das zweite saure Molekül im ersten Fall dreibasisch ist, während es im zweiten Fall immer einbasisch bleibt.

Es ist kaum nöthig zu erwähnen, daß die Existenz einer Schwefelessigsäure die schon so merkwürdigen Analogien zwischen der Essigsäure und Benzoësäure noch um eine vermehrt. Es ist klar, daß die Essigschwefelsäure und die Benzoëschwefelsäure derselben Reihe angehörende Verbindungen sind.

(Ann. de chim. et de phys. III. S. T. V. p. 353.)

Ueber den Arsenikbrechweinstein, den Harnstoff und das Allantoin; von *J. Pelouze*.

Neue Verbindung von Arsensäure mit saurem weinsaurem Kali. — Der Brechweinstein oder das weinsaure Doppelsalz von Antimonoxyd und Kali ist seit einigen Jahren der Gegenstand interessanter Beobachtungen gewesen.

Mitscherlich zeigte, daß man in diesem Salze das Antimonoxyd durch arsenige Säure ersetzen könne und daß die Krystallform des neuen, auf diese erhaltenen Salzes die nämliche ist, wie die des gewöhnlichen Brechweinsteins.

Soubeiran und Capitaine stellten andererseits einen Eisenbrechweinstein dar und Hagen ersetzte endlich das Kali des Antimonbrechweinsteins durch Ammoniumoxyd.

Aus allen diesen Thatsachen ergibt sich die Existenz einer Reihe von Brechweinsteinen, die den Alaunen analog sind.

Die neue Verbindung, deren ich hier erwähnen will, gehört der Klasse der ebenerwähnten Brechweinsteine an; das Oxyd oder die Säure mit 3 Aeq. Sauerstoff in diesen Salzen ist hier durch eine Säure ersetzt, die 5 Aeq. Sauerstoff enthält. Man erhält sie auf folgende Art:

Man löst Arsensäure in ihrem 5 — 6fachen Gewicht Wasser und bringt die Auflösung mit fein gepulvertem Weinsteinrahm in Berührung.

Die Verbindung beider Materien geht unmittelbar vor sich; man erleichtert sie durch Kochen. Die klare, überschüssige Arsensäure enthaltende Flüssigkeit läßt beim Erkalten den neuen Brechweinstein fallen; besser versetzt man indessen die klare Flüssigkeit mit Alkohol. Es setzt sich sogleich ein weißes, bald amorphes, bald krystallinisches Pulver ab. Es wird mit Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Der Arsensäurebrechweinstein hat die Formel: $C_4 H_4 O_5$, KO , $C_4 H_4 O_5$, $As_2 O_5$, $5 H_2 O$. Bei 100° verliert er 5 At. Wasser.

Nach der interessanten Beobachtung von Dumas und Liebig, wonach der wasserfreie Brechweinstein bei 220° die Elemente von 2 At. Wasser verliert, war es möglich und bis zu einem gewissen Grade wahrscheinlich, daß man in Verbindungen, worin das Antimonoxyd durch sauerstoffreichere Körper, durch Antimonsäure oder Arsensäure z. B., ersetzt ist, durch höhere Temperatur eine noch beträchtlichere Quantität Wasser, als im vorstehenden Falle, abscheiden könne und dieses Verhalten würde für die Theorien über die Constitution der organischen Säuren sehr wichtig geworden seyn.

Gleichwohl realisirte sich diese Hoffnung nicht durch den Versuch. Der Arsensäurebrechweinstein, einer nach und nach steigenden Temperatur ausgesetzt, fängt an sich stark zu färben, nachdem er seine 5 At. Krystallwasser verloren hat, und riecht nach Caramel und Alkarsin; welche Vorsicht ich auch anwenden mochte, um diesem Salze von neuem Wasser zu entziehen, ohne es zu zersetzen, es gelang mir nicht.

Der Arsensäurebrechweinstein ist leichtlöslich in Wasser, die Auflösung ist aber sehr unbeständig. Sich selbst überlassen zersetzt sie sich nach und nach, indem sich Krystalle von Weinsteinrahm absetzen, während Arsensäure aufgelöst bleibt.

Ueberschüssige Arsensäure verhindert diese Zersetzung und giebt der Verbindung mehr Beständigkeit. Durch Alkohol wird sie aus der wässerigen Auflösung mit constanter Zusammensetzung gefällt, wenn überschüssige Arsensäure zugegen ist. — Ich habe diese Verbindung indessen nicht näher untersucht.

Harnstoff. — Die Versuche von Regnault haben gezeigt, dafs der Harnstoff, wie das Ammoniak und die organischen Basen, bei seiner Verbindung mit Sauerstoffsäuren Salze bildet, die immer 1 Aeq. Wasser enthalten. Nur der milchsaure Harnstoff machte eine Ausnahme von dieser Regel.

Cap und O. Henry betrachten dieses Salz aus 1 Aeq. Harnstoff und 1 Aeq. Milchsäure, ohne Wasser, bestehend. Sie stellten keine directe Analyse davon an, sondern leiteten die Zusammensetzung aus den Quantitäten von milchsaurem Kalk und oxalsaurem Harnstoff ab, die zur genauen Wechselzersetzung beider Salze nothwendig waren. Bei Wiedererholung ihrer Berechnung ergibt sich indessen, dafs sie irrig ist und dafs man folglich aus ihren Versuchen auf die Zusammensetzung des milchsauren Harnstoffs nicht schliessen kann. Auch war, selbst bei richtiger Berechnung, ihre Methode nicht scharf genug, um hierüber zu entscheiden.

Ich versuchte nun reinen milchsauren Harnstoff darzustellen,

um nach der gewöhnlichen Verbrennungsmethode die Analyse davon zu machen.

Es wurde Harnstoff in Wasser aufgelöst und mit etwas überschüssiger Milchsäure versetzt. Die bei gewöhnlicher Temperatur im leeren Raume verdampfte Flüssigkeit setzte weisse Krystalle ab, die ich bald zu meinem grossen Erstaunen für *reinen Harnstoff* erkannte; sie waren geradeso zusammengesetzt und zeigten dasselbe Verhalten.

Da dieser Versuch mir starke Zweifel an der Existenz des milchsauren Harnstoffs einflöste, so versuchte ich ihn durch doppelte Zersetzung darzustellen. Ich zerlegte nun milchsauren Kalk genau durch oxalsauren Harnstoff. Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mußte milchsauren Harnstoff enthalten. Sie war sauer; beim Verdampfen im leeren Raume blieb sie klebrig, sehr stark sauer, wie die Milchsäure selbst. Es setzten sich zahlreiche Nadeln ab, die wieder nichts anderes als Harnstoff waren.

Aus den beiden vorstehenden Versuchen muß ich schliessen, daß der milchsaure Harnstoff nicht existirt, oder wenigstens sich auf den angegebenen Wegen nicht bildet und daß Cap und Henry den reinen oder bloß mit Milchsäure imprägnirten Harnstoff für das milchsaure Salz hielten. Die doppelte Zersetzung des milchsauren Kalks und des klesäuren Harnstoffs ist nicht nothwendig von der Bildung des milchsauren Harnstoffs gefolgt; die Säure und die Base können getrennt in den Atomverhältnissen zurückbleiben. Diefs tritt noch in mehreren anderen Fällen ein, bei Zersetzung eines Thonerdesalzes durch ein lösliches kohlensaures Salz z. B.; die Kohlensäure entwickelt sich, statt mit der Thonerde sich zu verbinden.

Cap und Henry haben angegeben, daß der menschliche Harn milchsauren Harnstoff in beträchtlicher Quantität enthalte; der grösste Theil des Harnstoffs ist nach ihnen in dieser Form vorhanden. Diefs ist ein Irrthum, dessen Berichtigung um so

wichtiger ist, als er schon als ausgemachte Thatsache von ausgezeichneten Chemikern und Physiologen angenommen wurde. Es muß indessen noch erwähnt werden, daß Lecanu in einer interessanten Abhandlung über den Urin die Ansicht von Cap und Henry bestritten hat und daß er nachwies, daß beide Materien, Milchsäure und Harnstoff, im getrennten Zustande darin vorhanden seyen.

Nach Cap und Henry enthielte der Harn der Wiederkäuer den Harnstoff als hippursäures Salz, während er in den Excremente der Vögel und Reptilien in Verbindung mit Harnsäure vorhanden wäre.

Beide Voraussetzungen sind indessen ohne Grund. Ich habe gefunden, daß wenn man Hippursäure und Harnsäure in Wasser auflöst und sie mit Harnstoff in den Atomverhältnissen mischt, beide Säuren sich zuerst im reinen Zustande abscheiden, während der Harnstoff frei in der Mutterlauge bleibt.

Erhitzt man das Gemenge von Harnstoff und Hippursäure zum Sieden, so zersetzt sich ein Theil des ersteren in kohlen-säures Ammoniak; dieses Verhalten ist in gewisser Hinsicht eine neue Bestätigung der Nichtbildung des hippursäuren Harnstoffs. Bei der doppelten Zersetzung von hippursäurem Kalk und klee-säurem Harnstoff erhält man ferner nur Gemenge von Harnstoff und Hippursäure.

Der Harnstoff verhält sich also, wie man sieht, gewissen Säuren gegenüber, als eine Base, als eine eigentliche thierische Salzbase; diese Base ist aber außerordentlich schwach, weshalb es nicht auffallend ist, wenn sie bei bezeichnender Verwandtschaft für einige Säuren, gegen andere keine Verbindungsfähigkeit besitzt, namentlich wenn in letzteren selbst der saure Charakter wenig entwickelt ist, wie bei der Hippursäure und Harnsäure.

Was ich hier von dem Harnstoff erwähne, bezieht sich auf die Pflanzenbasen, die ebenfalls nur schwache basische Eigen-

schaften besitzen. Es wäre vielleicht gut, einige Salze der organischen Salzbasen zu revidiren, es wäre um so nützlicher, als diese bisweilen ziemlich häufig angewendete Arzneimittel sind, wie das ferrocyanwasserstoffsäure Chinin z. B. — In jedem Falle habe ich nachgewiesen, dafs diese letztere Materie, von der ich mehrere Proben aus Apotheken in Paris nahm, so zu sagen nichts anderes ist, als Chinin, was ein wenig Berlinerblau enthält, offenbar von der Zersetzung der Ferrocyanwasserstoffsäure herrührend.

Nachdem dargethan war, dafs die Versuche von Regnault über den nothwendigen Wassergehalt in den Sauerstoffsalzen des Harnstoffs richtig sind und keine Ausnahme erleiden, war es von Wichtigkeit zu wissen, ob die Analogie zwischen Harnstoff, Ammoniak und den organischen Basen sich auch auf das Verhalten gegen Wasserstoffsäuren erstrecke, ob er nämlich mit letzteren wasserfreie Salze bilde.

Mit trockenem Harnstoff und salzsaurem Gas erhielt ich in der That eine nach der Formel $C_2 H_8 N_4 O_2, H_2 Cl_2$ zusammengesetzte Verbindung. Mit schwächeren Wasserstoffsäuren, Schwefelwasserstoff z. B., geht der Harnstoff dagegen keine Verbindung ein.

Gegen Salze, welche Krystallwasser enthalten, zeigt der Harnstoff ein eigenthümliches Verhalten, bei dem ich einen Augenblick verweilen will.

Gepulvert und mit diesen Salzen gemischt, scheidet er sogleich das Krystallwasser ab, und die Masse wird, fest wie sie war, sogleich weich oder ganz flüssig, wenn das Salz viel Krystallwasser enthält, wie schwefelsaures Natron z. B. Der Harnstoff verbindet sich indessen mit diesem Wasser nicht; an der Luft zieht er nicht merklich Feuchtigkeit an.

Viele wasserfreie Salze entziehen zwar wasserhaltigen Salzen das Wasser, wenn sie neue Hydrate bilden können, was mit dem Harnstoff nicht der Fall ist.

Bei 140° zerlegt sich der salpetersaure Harnstoff unter Entwicklung einer großen Menge Gas, welches aus Kohlensäure und Stickoxydul, fast genau im Volumverhältniß von 2 : 1 besteht. Der Rückstand ist freier Harnstoff und salpetersaures Ammoniak, das schon früher beobachtet wurde.

Dieser Rückstand ist leichtlöslich in Wasser und zerfließlich. Salpetersäure erzeugt darin einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff. Aus der Auflösung krystallisirt nach und nach salpetersaures Ammoniak und freier Harnstoff.

Folgende Gleichung drückt die erste Periode der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs aus:

In der zweiten Periode, die bald eintritt, zersetzt sich das salpetersaure Ammoniak in Wasser und in eine neue Quantität Stickoxydulgas, während der Harnstoff seinerseits Kohlensäure und Ammoniak liefert.

Ich habe gefunden, dafs der Harnstoff, bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak keine Cyanursäure liefert; während letztere Säure für sich allein einer sehr hohen Temperatur widersteht, bevor sie in Cyansäure übergeht, zersetzt sie sich dagegen leicht, wenn man sie mit salpetersaurem Ammoniak mengt. — Es giebt wenig comburirende Mittel, die so energisch als dieses Salz wirken.

Bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs bildet sich eine neue Säure, von der ich nur die Entstehung andeuten will, da ich nur Spuren zu meiner Verfügung hatte. Sie krystallisirt in kleinen glänzenden, weissen oder grauweissen Blättchen, die Lakmus deutlich röthen und sich nur wenig in kaltem Wasser lösen, was mir erlaubte, sie von dem Harnstoff und dem salpetersauren Ammoniak zu trennen.

Kali entwickelt daraus Ammoniak, aber nur in der Wärme

und sehr langsam. Dreibasisch essigsaures Bleioxyd und ammoniakhaltiges salpetersaures Silberoxyd, werden von dieser Säure weifs gefällt. Bei der trocknen Destillation zersetzt sie sich in saure Produkte ohne Rückstand. Ihre Formel scheint mir $C_2 H_4 N_4 O_4$ zu seyn; ich bin aber weit entfernt sie als entschieden zu betrachten.

Allantoin. — Das von Vauquelin und Buniva in der Amniosflüssigkeit der Kühe entdeckte Allantoin wurde von Liebig und Wöhler durch Behandlung von Harnsäure mit Bleisuperoxyd künstlich dargestellt. Man verdankt diesen letzteren Chemikern die Kenntnifs seiner Zusammensetzung und sein Verhalten. Es hat die Formel $C_4 H_4 N_4 O_3$.

Erhitzt man Allantoin gelinde mit Salpetersäure von 1,2 — 1,4 spec. Gewicht, so löst es sich auf und die Flüssigkeit setzt eine beträchtliche Menge schöner Krystalle von salpetersaurem Harnstoff ab. Ich fand für diese Verbindung die nämliche Zusammensetzung wie Regnault, nämlich: $C_2 N_4 H_8 O_3$, $N_2 O_5$, $H_2 O$.

Mit Salzsäure tritt dieselbe Reaction ein; leichte Bildung von salzsaurem Harnstoff. In beiden Fällen entwickelt sich kein Gas.

Die salpetersaure Auflösung des Allantoins, verdampft und eingetrocknet bei 100° , dann mit etwas Wasser und Ammoniak wieder aufgenommen, laßt auf Zusatz von Alkohol eine weisse klebrige Materie fallen, die man nochmals in Wasser löst und mit Weingeist fällt, um sie vollkommen von salpetersaurem Ammoniak und Harnstoff zu befreien, die allein ihr beigemengt sind.

Diese Materie ist eine neue stickstoffhaltige Säure, von der Formel $C_{10} H_{14} N_4 O_9$. Es ist Harnsäure + 3 At. Wasser. Sie ist weifs, schwach sauer, zerfliefslich, aber fast unlöslich in Alkohol.

Bei der Destillation liefert sie ein stark blausäurehaltiges Product und einen voluminösen Rückstand von Kohle.

In essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd er-

zeugt sie weisse, voluminöse, in einem Ueberschufs der Salze, wie auch der Säure lösliche Niederschläge. Der in ammoniak-haltigem salpetersaurem Silberoxyd entstehende Niederschlag ist viel bedeutender als im neutralen Salz.

Diese neue Säure entsteht noch in mehreren anderen Fällen. Sie bildet sich immer, wenn man Harnsäure und Allantoin durch Bleisuperoxyd zersetzt. Chlor, Salpetersäure und ohne Zweifel noch mehrere andere Oxydationsmittel erzeugen sie ebenfalls aus Harnsäure. Ich erwähne bei dieser Gelegenheit, dafs wenn man überschüssiges Chlor durch eine kochende Harnsäurelösung leitet, man in der Flüssigkeit fast nur vierfach kleesaures Ammoniak wieder finde, welches endlich selbst in gasförmige Producte zerfällt.

Liebig und Wöhler haben in ihrer schönen Arbeit über die Produkte der Oxydation der Harnsäure eine Theorie aufgestellt, welche eine grofse Anzahl der von ihnen beobachteten Thatsachen umfassen sollte. Nach dieser Theorie bildete sich der Harnstoff in bestimmtem Verhältnifs gleichzeitig mit dem Allantoin und der Oxalsäure, bei Zersetzung der Harnsäure mittelst braunem Bleisuperoxyd.

Ich habe aber bei dieser Reaction einerseits immer die Bildung der neuen Säure beobachtet und andererseits erhielt ich mehreremals Allantoin, dem nur sehr kleine Mengen Harnstoff beigemischt waren; da das Allantoin ferner schon in der Kälte durch Bleisuperoxyd in diese neue Säure und in Harnstoff verwandelt wird, so hat man Grund anzunehmen, dafs letzterer das Resultat der Zersetzung des Allantoins ist, das sich in dem ersten Zeitpunkt der Zersetzung der Harnsäure ohne Harnstoff bildet.

Die neue Säure entsteht, neben Harnstoff allein, bei Einwirkung wasserhaltiger Säuren auf Allantoin. Man könnte sie *Allantursäure* nennen, da sie einerseits von dem Allantoin abstammt und andererseits eine gewisse Analogie in der Zusammensetzung mit der Harnsäure hat. Zieht man von dem Allantoin

1 At. Harnstoff ab und addirt zum Rest 2 At. Wasser, so hat man 1 At. Allantursäurehydrat.

Wasser zeigt in höherer Temperatur eine sehr merkwürdige Einwirkung auf das Allantoin. Es wird dadurch in Ammoniak, in Kohlensäure und in Allantursäure zerlegt. Ich erwartete in der Flüssigkeit nur Harnstoff und Allantursäure zu finden, der Harnstoff zersetzt sich aber selbst schon, ohne Mitwirkung von Basen oder Säuren, und nur bei Gegenwart von Wasser, etwas über 100° in Kohlensäure und in Ammoniak. Ich bewirkte beide Zersetzungen in Röhren, die an beiden Enden geschlossen, in einem Oelbade einige Augenblicke einer Temperatur von 110—140° ausgesetzt wurden.

Das Allantoin scheint nach dem Vorhergehenden eine besondere Art von Salz zu seyn, worin der Harnstoff fertig gebildet präexistirt und woraus er leicht abscheidbar ist, wenn der Materie, mit der er vereinigt ist, die Elemente einer gewissen Menge Wassers dargeboten werden. Liebig hat gezeigt, daß man das Allantoin als harnsauren Harnstoff betrachten könne. Nach diesen Erscheinungen gehört es indessen nicht zu den harnsauren Salzen. Welches auch die wirkliche Constitution des Allantoins seyn mag, das erwähnte Verhalten bleibt immer interessant.

(Ann. de chim. et de phys. III. S. T. VI. p. 63.)

Untersuchungen über die Salpetersäure; von E. Millon.

Die gewöhnliche Reinigung der Salpetersäure besteht hauptsächlich in ihrer Befreiung von Salz- und Schwefelsäure, die befolgten Methoden bewirken aber nicht die Entfernung der sal-