

umgekehrte Weise erhaltenen Niederschläge ausfallen kann, wurde in einen großen Ueberschuss von schwefelsaurem Kupferoxyd allmählig etwas Kaliumeisencyanür getropft, und die Fällung, gleich der vorigen, so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis die Flüssigkeit frei von Schwefelsäure war, und alsdann im Exsiccator über letzterer getrocknet. Das Präparat erscheint *braunroth*.

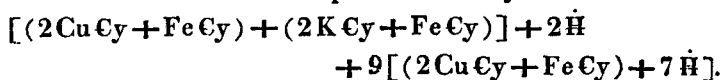
Bis 100° erhitzt, verlor es in einem Versuche 10,97 Proc. und nahm eine blaue Farbe an. Durch Zersetzung mit Schwefelsäure wurden erhalten:

Kupfer	24,86	Proc.
Eisen	12,98	
Kalium	2,91	2,96.

Hieraus darf man schliessen, dass 1 At. Kaliumkupfereisencyanür mit 9 At. Kupfereisencyanür verbunden ist, indem alsdann die Zusammensetzung seyn würde:

Kupfer	25,70
Eisen	12,52
Kalium	3,18
Cyan	34,84
Wasser	23,76
	100.

Die Formel dieses Körpers würde seyn:



## VII. Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs; von G. Wiedemann.

Trotz der vielen und ausgezeichneten Arbeiten, welche in neuerer Zeit über den Harnstoff und seine Verbindungen angestellt worden sind, ist die Kenntniss, welche wir von den Umwandlungen seiner Salze durch die Wärme haben,

noch sehr unvollständig, und selbst dasjenige unter ihnen, welches in anderen Beziehungen am meisten bearbeitet worden ist, der salpetersaure Harnstoff ist in dieser Hinsicht noch nicht genügend studirt.

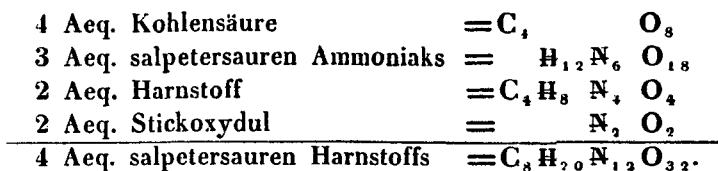
Die einzigen Untersuchungen, welche über die Zersetzungsproducte dieses Salzes angestellt worden sind, finden sich in zwei kurzen Notizen von Pelouze und von Fehling niedergelegt; doch ist auch ihr Inhalt mehr geeignet die Aufmerksamkeit auf den Gegenstand zu lenken, den sie behandeln, als ihn völlig zu erschöpfen. Die Angaben, welche sie enthalten, bestehen im Wesentlichen in Folgendem:

Fehling <sup>1)</sup> giebt bei Gelegenheit einer Untersuchung über die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs an, derselbe verliere, wenn er längere Zeit bei 100° oder einige Grade über 100° getrocknet werde, bis über 12 Proc. seines Gewichts, er schmelze und entwickle ein Gemenge von einem Volum Kohlensäure und einem halben Volum Stickgas. Später folge diesem Gemenge reine Kohlensäure. Die rückständige Masse soll dann nur 37 bis 40 Proc. Salpetersäure enthalten.

Pelouze <sup>2)</sup> dagegen fand, daß der salpetersaure Harnstoff, bis ungefähr auf 140° erhitzt, ein Gasgemenge von einem Volum Stickstoff und zwei Volumen Kohlensäure ausgiebt, unter Zurücklassung einer, aus salpetersaurem Ammoniak und Harnstoff bestehenden, geschmolzenen Masse, die in Wasser gelöst, mit Salpetersäure einen Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff giebt. Zur Erklärung dieser Zersetzung nimmt Pelouze an, das 4 Aeq. salpetersauren Harnstoffs sich zerlegen in:

1) Ueber die Zusammensetzung des salpetersauren Harnstoffs. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, Bd. 55, S. 249.

2) *Mémoire sur l'émétique arsénique, l'urée* (p. 65 bis 70) et *Pallantoin*. *Annales de chimie et de physique*, Sér. III, Vol. VI, p. 63 bis 73.



Wird das Gemenge stärker erhitzt, so zerlegt es sich nach Pelouze weiter: das salpetersaure Ammoniak zerfällt in Stickoxydul und Wasser, der Harnstoff bildet kohlen-saures Ammoniak, und nicht, wie man vermuthen sollte, Cyanursäure. Pelouze will nämlich bemerkt haben, daß die für sich erst bei hohen Temperaturen zersetzbare Cyanursäure bei Anwesenheit von salpetersaurem Ammoniak durch das Freiwerden des Stickoxyduls schon bei geringeren Wärmegraden vollständig zerstört wird. An ihrer Stelle soll bei der Zersetzung des salpetersauren Harnstoffs eine geringe Menge einer neuen Säure auftreten, die Pelouze durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser erkannte. Die Säure giebt nach ihm mit einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so wie mit Bleiessig weiße Niederschläge, entwickelt, mit Kalilauge gekocht, sehr langsam Ammoniak, und liefert bei der trocknen Destillation saure Producte. Pelouze drückt ihre Zusammensetzung durch die Formel C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> aus, auf deren Richtigkeit er jedoch selbst nicht viel Gewicht legt.

Bei Wiederholung dieser Zersetzungserscheinungen fand ich, daß die von Pelouze erwähnte Säure mit einer Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag giebt, eine Eigenthümlichkeit, welche, so viel mir bekannt, bis jetzt keiner anderen organischen oder unorganischen Säure zukommt <sup>1)</sup>. Sodann bemerkte ich, daß

1) Weiter unten wird gezeigt werden, daß auch der Cyanursäure diese Reaction zukommt. Dasselbe hat neuerdings Hr. Prof. Wöhler in seiner Abhandlung über die Constitution der Cyanursäure (Ann. d. Chem. und Pharm., Bd. 62, S. 241 bis 253) angegeben. Der Verfasser konnte jedoch aus dieser Beobachtung keinen Nutzen ziehen, da seine Arbeit schon vor dem Erscheinen jener Abhandlung vollendet war, und nur dadurch die Veröffentlichung derselben bis jetzt verzögert wurde, daß sie inzwischen als Inaugural-Dissertation diente.

die Mutterlauge, aus welcher die von Pelouze beschriebene Säure herauskrystallisirt ist, mit einigen Tropfen einer Kupferlösung versetzt, durch Kali intensiv roth gefärbt wird. Diese Reaction zeigte die Lösung der Pelouze'schen Säure allein nicht. Es war also zu vermuthen, das in den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs noch ein zweiter neuer Körper enthalten sey. — Diese Beobachtungen veranlafsten mich, eine genauere Untersuchung jener Verhältnisse zu unternehmen. Bei der Durchführung derselben erwuchs mir ein großer Vortheil daraus, das es mir durch die bekannte Güte des Hrn. Prof. Magnus gestattet war, die nöthigen Versuche in seinem Laboratorium anzustellen.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Quantität salpetersauren Harnstoffs war theils aus Harn direct, theils aus künstlichem Harnstoff dargestellt. Die erhaltenen Salze wurden noch einmal in wenig heißem Wasser gelöst, durch einen Ueberschuß von Salpetersäure gefällt, abgewaschen und getrocknet. Die Reinheit des auf diese Weise gewonnenen salpetersauren Harnstoffs ergeben folgende Bestimmungen:

I. 0,3036 Grm. des Salzes gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

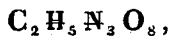
Kohlensäure 0,1102 Grm.

Wasser 0,1152 -

II. 1,4257 Grm. des Salzes gaben nach der Digestion mit kohlensaurem Baryt und Fällung des gelösten salpetersauren Baryts mittelst Schwefelsäure 1,3365 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,6185 Grm. Salpetersäure.

III. 0,2692 Grm. des Salzes gaben, nach der von Dumas angegebenen Methode mit Kupferoxyd verbrannt: 79 C. C. Stickstoff bei 12° C. 757,5 Mm. Barometerstand.

Die Zusammensetzung des Salzes entspricht hienach der von Regnault aufgestellten Formel:



wie die folgende aus den angegebenen Bestimmungen zusammengestellte Tabelle angiebt:

	Beobachtet.			Berechnet n. d. Formel
	I.	II.	III.	$C_2H_5N_3O_6$ .
Kohlenstoff	9,89	—	—	9,76
Wasserstoff	4,21	—	—	4,06
Stickstoff	—	—	34,55	34,15
Sauerstoff	—	—	—	52,03
				<hr/> 100,00
Harnstoff + Wasser	—	—	—	56,10
(Urenoxyd - Ammoniumoxyd)				
Salpetersäure	—	43,39	—	43,90
				<hr/> 100,00

Wird der salpetersaure Harnstoff in einem Kolben erhitzt, so beginnt die geschmolzene Masse, welche bis dahin nur wenig Gasblasen ausgab, sobald die Temperatur auf  $152^{\circ}$  C. gestiegen ist, plötzlich unter heftigem Aufschäumen eine große Menge Gas zu entwickeln, welches, wie auch Pelouze angegeben, aus Kohlensäure und Stickoxydul, gemengt mit Dämpfen von kohlenurem Ammoniak besteht. Bei dieser Zersetzung steigt die Temperatur der Masse bis fast  $200^{\circ}$ , selbst wenn man das Feuer im Augenblick der Einwirkung entfernt. Nach Beendigung des Processes fließt die aufgeblähte Masse ruhiger, und entwickelt nur noch einzelne wenige Gasblasen.

In ihr befindet sich nun neben einer großen Menge von salpetersaurem Ammoniak die von Pelouze gefundene Säure, deren Gewicht jedoch höchstens  $\frac{1}{10}$  des angewandten salpetersauren Harnstoffs beträgt. Um die Säure aus der erkalteten und erstarrten Masse zu gewinnen, wurde dieselbe in siedendem Wasser gelöst, welches zur Neutralisation von etwa vorhandenem freien oder kohlenurem Ammoniak mit etwas Salpetersäure versetzt war. Bei Anwendung einer nicht zu großen Menge Wasser krystallisirte beim Erkalten der Lösung ein Theil der Säure heraus. Die

Mutterlauge wurde sodann zur Gewinnung der übrigen Säure mit basisch essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag von der Lösung des salpetersauren Ammoniaks, in welcher der schon erwähnte, eine Kupferoxyd-Kali-Lösung röthende, Körper enthalten war, durch Filtration getrennt, in heissem Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das niedergeschlagene Schwefelblei wurde mit kochendem Wasser extrahirt und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Die herauskrystallisirende, meist gelblich gefärbte Säure wurde vereint mit den schon zuerst erhaltenen Mengen von Neuem in Wasser gelöst und umkrystallisirt, oder auch durch nochmaliges Fällen mit Bleiessig und Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff rein und weiß erhalten. Auf diese Weise dargestellt, krystallisirt die Säure in breiten glänzenden Blättern und Nadeln, ist geschmacklos, und löst sich sehr schwer in Alkohol und kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser. Sie röthet schwach Lackmuspapier, und verflüchtigt sich auf Platinblech ohne Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Die Säure verwittert an der Luft und verliert im luftleeren Raum über Schwefelsäure, und bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$ , etwa 22 Proc. ihres Gewichts Wasser, wie die folgenden Bestimmungen zeigen.

I. 0,3135 Grm. Säure verlieren über Schwefelsäure  
0,0690 Grm. Wasser

II. 0,3513 Grm. Säure verl. bei  $100^{\circ}$  0,0775 Grm. Wasser

III. 0,5100 Grm. Säure verl. bei  $100^{\circ}$  0,1115 Grm. Wasser

Diese Zahlen entsprechen:

I. 22,01 Proc.    II. 22,06 Proc.    III. 21,86 Proc.

Die Analyse der bei  $100^{\circ}$  getrockneten Säure gab folgende Resultate:

I. 0,3965 Grm. gaben, mit Kupferoxyd verbrannt:

Kohlensäure 0,4110 Grm.

Wasser 0,0880 Grm.

II. 0,3388 Grm. gaben:

Kohlensäure 0,3470 Grm.

Wasser 0,0778 Grm.

III. 0,2127 Grm. gaben 59 C.C. Stickstoff bei 10°,5 C. und 758,3 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen ergaben für die Säure die Formel  $C_6H_3N_3O_6$ , wie die folgende Zusammenstellung beweist:

	Beobachtet.		Berechnet nach der Formel	
	I.	II.	III.	$C_6H_3N_3O_6$ .
Kohlenstoff	28,06	27,94	—	27,91
Wasserstoff	2,45	2,55	—	2,32
Stickstoff	—	—	32,81	32,56
Sauerstoff	—	—	—	37,21
				<u>100,00.</u>

Der Wassergehalt der Säure entspricht 4 Aeq. auf 1 Aeq. der wasserfreien Säure, so daß die Formel der wasserhaltigen Säure:



ist, wonach sie 22,75 Proc. Wasser enthielte.

Die so eben gefundene Zusammensetzung der von Pelouze entdeckten Säure ist vollkommen mit der von Liebig und Wöhler für die Cyanursäure aufgestellten Formel in Uebereinstimmung, wodurch eine Identität jener vermeintlich neuen Säure mit der Cyanursäure höchst wahrscheinlich wird. Diese Vermuthung wird durch die Gleichheit sämmtlicher Reactionen der beiden Säuren noch mehr bestätigt. Schon die von Pelouze angegebene Eigenschaft seiner Säure, mit basisch essigsaurem Bleioxyd und salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak weisse Niederschläge zu geben, kommt auch der Cyanursäure zu. Ferner giebt die aus dem salpetersauren Harnstoff gewonnene Säure, wie die Cyanursäure, bei der Destillation eine stark saure, an der Luft rauchende Flüssigkeit, nämlich Cyansäurehydrat, das leicht an seinen Eigenschaften erkannt wurde. Endlich fand ich auch die schon oben erwähnte Reaction der Pelouze'schen Säure, mit Kupferoxyd-Ammoniak einen violetten Niederschlag zu geben, bei der Cyanursäure wieder. Das niedergefallene Salz, eine Verbindung von Cyanursäure mit Kupferoxyd-Ammoniak, ist in kaltem Wasser fast

unlöslich, und in heißem Wasser, so wie in überschüssigem Ammoniak, sehr schwerlöslich. — Ich bestimmte den Kupferoxydgehalt der aus der Pelouze'schen Säure, so wie der aus der Cyanursäure erhaltenen Verbindung, und auch hier zeigte sich die Identität beider Säuren.

Es gaben <sup>1)</sup>:

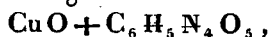
- I. 0,4562 Grm. des aus der Pelouze'schen Säure dargestellten Salzes, mit Salpetersäure befeuchtet und geglüht, 0,1007 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,08 Proc.  
 II. 0,5630 Grm. des aus der Cyanursäure erhaltenen Salzes 0,1260 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 22,38 Proc.

Außerdem bestimmte ich die Zusammensetzung des Salzes durch folgende Analyse:

- III. 1,0235 Grm. gaben Kupferoxyd 0,2300 Grm.  
 IV. 0,4615 Grm. gaben Kohlensäure 0,3435 -  
 Wasser 0,1320 -  
 V. 0,3880 Grm. gaben Kohlensäure 0,2848 -  
 Wasser 0,1110 -

VI. 0,3793 Grm. gaben 108 C. C. Stickstoff bei 22°,75 C. und 755,0 Mm. Barometerstand.

Aus den Bestimmungen berechnet sich die Formel



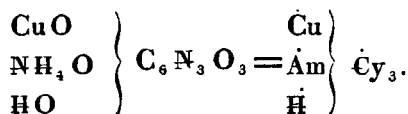
wie folgende Vergleichung zeigt:

	Beobachtete procentische Zusammensetzung.					Berechn. n. d. Formel (CuO+C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> ).
	I.	II.	III.	IV.	V.	
Kupferoxyd	22,08	22,38	22,47	—	—	22,47
Kohlenstoff	—	—	—	20,29	20,00	20,37
Wasserstoff	—	—	—	3,18	3,18	2,83
Stickstoff	—	—	—	—	—	32,03
Sauerstoff	—	—	—	—	—	31,69
						<u>22,64</u>
						100,00.

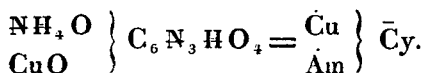
1) Sämmtliche zu den folgenden Bestimmungen benutzte Quantitäten des



Betrachten wir die Constitution der Cyanursäure nach der älteren Ansicht, schreiben wir ihre Formel also  $C_6 N_3 O_3 + 3Aq.$ , so bestände das Salz aus:



Einfacher wird die Constitution des Salzes nach der neuerdings aus der Zusammensetzung des cyanursäuren Baryts ( $2BaO + C_6 H N_3 O_4$ ) gefolgerten Formel der Cyanursäure<sup>1)</sup>, wonach sie aus  $C_6 H N_3 O_4 + 2Aq.$  besteht, und zwei-basisch ist. Mit Berücksichtigung dieser Ansicht besteht das cyanursäure Kupferoxyd-Ammoniak aus:



Wenngleich durch die vorhergehende Vergleichung bewiesen zu seyn scheint, daß die nach der oben angegebenen Weise aus dem salpetersäuren Harnstoff dargestellte Säure sich durchaus nicht von der Cyanursäure unterscheidet, so war es doch möglich, daß aus dem salpetersäuren Harnstoff ein anderes Product erhalten werden könne, wenn die Bedingungen, unter welchen seine Zersetzung stattfindet, in verschiedener Weise abgeändert würde. Ich stellte zur Erledigung dieses Punktes folgende Versuche an: In einem Kolben wurde eine kleine Menge salpetersäuren Harnstoffs bei  $150^\circ C.$  zersetzt, und dann die Temperatur des Gemenges auf  $160^\circ$  bis  $170^\circ$  erhöht; sodann wurde in die geschmolzene Masse nach und nach der übrige zur Zersetzung bestimmte salpetersäure Harnstoff eingetragen; jedoch so, daß die Temperatur nie unter  $150^\circ C.$  sank. Auf diese Weise wurde das zu zersetzende Salz fast plötzlich bis auf  $150^\circ$  erhitzt,

Salzes waren auf gleiche Weise erhalten: durch Füllen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Lösung der Säure mittelst eines Ueberschusses einer kalten Auflösung von reinem Kupferoxyd in Ammoniak.

1) Wöhler, Grundrifs der anorganischen Chemie, 9. Ausgabe, S. 113.

und dadurch ziemlich vollständig jede bei niederen Temperaturen stattfindende Zersetzung, die der Bildung der bei  $150^{\circ}$  erscheinenden Producte entgegen stehen könnte, vermieden. Doch auch in diesem Falle erhielt ich nur Cyanursäure. Eben so wenig glückte mir die Darstellung einer anderen Säure, mochte ich nun den salpetersauren Harnstoff vor der Zersetzung mit Ammoniak befeuchtet haben, um den schädlichen Einfluß von freier Salpetersäure zu entfernen, oder ihn mit Salpetersäure benetzen, um dadurch die Bildung von freiem Harnstoff zu verhindern.

Hienach scheint es keinem Zweifel zu unterliegen, daß die von Pelouze unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs gefundene Säure mit der auch aus dem freien Harnstoff entstehenden Cyanursäure identisch sey, und daß sich der Harnstoff und das salpetersaure Ammoniak, in welche der salpetersaure Harnstoff bei Temperaturen zwischen  $120^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  zerfällt, bei Erhöhung der Hitze unabhängig von einander zersetzen, indem der Harnstoff Cyanursäure, das salpetersaure Ammoniak Stickoxydul giebt. Freilich wird durch die Einwirkung des letzteren in seinem Entstehungsmomente auf die Cyanursäure ein großer Theil derselben zerstört; allein es wird dadurch nicht Veranlassung zur Bildung einer eigenthümlichen Säure gegeben.

Wird der bei  $152^{\circ}$  zersetzte salpetersaure Harnstoff noch längere Zeit einer höheren Temperatur ausgesetzt, so werden auch die letzten Reste der gebildeten Cyanursäure zerstört, und es bleibt nur noch unzersetztes salpetersaures Ammoniak zurück.

Was die Zersetzungsproducte des salpetersauren Harnstoffs bei Temperaturen zwischen  $120^{\circ}$  und  $150^{\circ}$  betrifft, so sind die Angaben von Pelouze, daß sich derselbe unter Entweichen von Kohlensäure und Stickoxydul in salpetersaures Ammoniak und Harnstoff zerlege, der Theorie nach wohl richtig; in der Ausführung jedoch geht die Zersetzung nie ganz so vor sich, als es die Berechnung ergeben würde, da schon bei den niederen Temperaturen ge-

ringe Mengen von Cyanursäure entstehen. Auch bemerkte ich, daß der salpetersaure Harnstoff, wenn er längere Zeit in einem Oelbade einer Temperatur von 125° bis 130° ausgesetzt wird, sich plötzlich unter bedeutender Wärmeentwicklung und heftigem Aufschäumen in die sonst erst bei 152° erscheinenden Producte zerlegt.

---

Schon oben war bei der Darstellung der Cyanursäure aus dem bei 152° zersetzten salpetersauren Harnstoff bemerkt worden, daß sich in der vom cyanursauren Bleioxyd abfiltrirten Mutterlauge von salpetersaurem Ammoniak ein durch Bleiessig nicht fällbarer Körper findet, welcher mit Kupferoxyd und Kali eine rothe Lösung giebt. Man erhält ihn aus der Mutterlauge, wenn man sie nach Fällung des überschüssig hinzugesetzten Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoff und Filtration eindampft. Bei einer Concentration der Lauge, bei der das salpetersaure Ammoniak noch gelöst bleibt, erhält man eine geringe Menge kleiner weißer Krystalle, von denen die erwähnte Reaction herrührt, und die sich durch die fernere Untersuchung als eine bis jetzt noch nicht gekannte Verbindung herausgestellt haben.

Um im Folgenden Weitläufigkeiten zu vermeiden, erlaube ich mir, für den neuen Körper den Namen *Biuret* vorzuschlagen, welcher mit Rücksicht auf seine weiter unten angegebene Zusammensetzung gebildet ist.

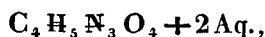
Aus dem salpetersauren Harnstoff erhält man nur eine geringe Menge der neuen Verbindung, da die letzten Reste derselben auch durch oftmaliges Umkrystallisiren nicht von der großen Menge des salpetersauren Ammoniaks zu trennen sind. Leichter und in größerer Menge kann man sie auf einem anderen Wege darstellen. — Da sich nämlich gezeigt hatte, daß die Bildung der Cyanursäure unter den Zersetzungsproducten des salpetersauren Harnstoffs nur auf einem vorherigen Freiwerden von Harnstoff beruht, so vermuthete ich, daß sich auch das Biuret nur durch die vorherige Erzeugung desselben bilde, und es auch durch die

Zersetzung von reinem Harnstoff erhalten werden könne. Wirklich fand sich diese Vermuthung bestätigt; denn als ich Harnstoff während einiger Zeit einer Temperatur, die nur wenige Grade über seinem Schmelzpunkt liegt, aussetzte, und in Wasser löste, röthete sich die mit Kupfervitriol und Kalilauge versetzte Lösung, was auf die Gegenwart der neuen Verbindung schliessen läßt. Um diese in größerer Menge zu erhalten, wurde eine Quantität Harnstoff in einem Kolben im Oelbade geschmolzen und längere Zeit bis auf  $150^{\circ}$  bis  $170^{\circ}$  erwärmt. Dabei entwickelte sich sehr langsam Ammoniak und Wasserdampf, und im Halse des Kolbens setzte sich ein Sublimat von etwas unzersetztem Harnstoff ab. Nach einiger Zeit schied sich aus der geschmolzenen Masse, wenn die Gasentwicklung aufzuhören begann, ein weißes Pulver, das von Liebig und Wöhler <sup>1)</sup> gefundene Zersetzungsproduct des Harnstoffs ab, welchem die Entdecker die Formel  $C_{12}H_8N_8O_4$  zuertheilen, das jedoch, nach Laurent und Gerhardt <sup>2)</sup>, mit Ammelid identisch ist, also der Formel  $C_{12}H_9N_9O_6$  entspricht. Die durch dies Product breiig gewordene Masse wurde mit wenig Wasser ausgekocht, und die vom Ungelösten abfiltrirte Lösung mit basisch essigsäurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag, bestehend aus Verbindungen von dem neuen, vielleicht mit Ammelid identischen Körper und von Cyansäure mit Bleioxyd, wurde von der Lösung des nicht durch Bleiessig fällbaren Biurets durch Filtration getrennt, die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleioxyd befreit, und nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Kochen zur Krystallisation eingedampft. Das Biuret krystallisirte sodann in ziemlich weissen körnigen Krystallen heraus, und wurde durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren vollkommen weiß und rein dargestellt.

1) Ueber ein neues Zersetzungsproduct des Harnstoffs. *Annal. d. Chem. und Pharm.*, Bd. 54, S. 371.

2) *Récherches sur les combinaisons melloniques. Annales de chimie et de physique, Sér. III, XIX, p. 93 bis 95.*

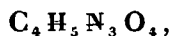
Der so gewonnene Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol; aus letzterem krystallisirt er in langen Blättern und wasserfrei, aus Wasser aber mit etwa 15 Proc. Wasser, welches er beim längeren Liegen in trockner Luft oder beim Erwärmen bis auf 100° vollständig verliert. Die Zusammensetzung des wasserhaltigen Biurets entspricht der Formel:



sie verlangt 14,88 Proc. Wasser, während die folgenden Bestimmungen resp. 14,96 und 14,84 Proc. Wasser ergeben:

- I. 0,3840 Grm. aus Wasser krystallisirten  
Biurets verloren bei 100° 0,0570 Grm. Wasser
- II. 0,3075 Grm. derselben Verbindung ver-  
loren bei 100° 0,0460 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Biurets ist:



wie sich aus folgenden Analysen ergibt:

I.	0,2615 Grm. wasserfreien Biurets gaben	Kohlensäure	0,2220 Grm.
		Wasser	0,1175 -
II.	0,3200 - - - -	Kohlensäure	0,2720 -
		Wasser	0,1395 -
III.	0,3485 - - - -	Kohlensäure	0,2960 -
		Wasser	0,1545 -
IV.	0,2906 - - - -	Kohlensäure	0,2483 -
		Wasser	0,1355 -
V.	0,2567 - - - -	Kohlensäure	0,2200 -
		Wasser	0,1120 -
VI.	0,3663 - - - -	Kohlensäure	0,3150 -
		Wasser	0,1565 -
VII.	0,2373 Grm. Biuret gaben 84 C. C. Stickstoff bei 19°,5 C. und 757,5 Mm. Barometerstand.		
VIII.	0,3667 Grm. Biuret gaben 130 C.C. Stickstoff in 21°,5 C. und 763,7 Mm. Barometerstand.		

Die zu den Bestimmungen I, VII, VIII benutzte Menge Biuret war aus Wasser krystallisirt und bei 100° getrocknet; die zu den Analysen II, III, IV aber aus Alkohol gewonnen und aus Harnstoff dargestellt. Die zu den Analysen V und VI angewandte Quantität war aus salpetersaurem Harnstoff erhalten.

Diesen Analysen entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Kohlenstoff	23,19	23,19	23,16	23,30	23,37	23,42	—	—
Wasserstoff	4,97	4,85	4,93	5,18	4,85	4,75	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	40,59	40,58

während die Formel  $C_4H_5N_3O_4$  verlangt.

	Aequivalente.	Procente.
Kohlenstoff	4	23,30
Wasserstoff	5	4,85
Stickstoff	3	40,77
Sauerstoff	4	31,07
		<u>99,99.</u>

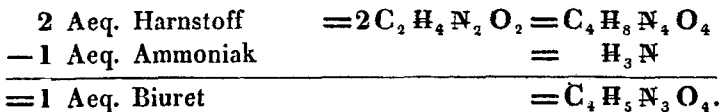
Das Atomgewicht des wasserfreien Biurets berechnet sich demnach zu 103 ( $H=1$ ) oder 1287,5 ( $O=100$ ), das des wasserhaltigen zu 121 ( $H=1$ ) oder 1512,5 ( $O=100$ ).

Das Biuret löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte ohne Zersetzung, wie auch in nicht zu starker Salpetersäure, und selbst ziemlich anhaltendes Kochen mit derselben verändert es nicht. Rauchende Salpetersäure zerstört es vollständig. Die Lösung des Biurets wird weder durch Bleioxyd- oder Silberoxydlösungen, noch durch andere Metallsalze gefällt; auch mit Gerbsäure und Gallussäure giebt es keinen Niederschlag. Ueberhaupt scheint der Körper, trotz vieler vergeblich angestellter Versuche, sich mit Säuren nicht auf einfache Art zu verbinden; und jedenfalls ist auch seine Verwandtschaft zu den Basen sehr schwach, da schon Kohlensäure die etwa gebildeten Verbindungen zersetzt. Auch fand ich für das Biuret keine weitere Reaction als die schon erwähnte gegen Kupferoxyd und Kali. Zum Gelingen derselben ist ein Ueberschufs von freiem Kali nöthig; sonst ist das Lösungsmittel des Kupferoxyds gleichgültig, mag dasselbe in Ammoniak oder in Säuren gelöst seyn, stets tritt die Reaction ein. — Beim Abdampfen einer mit Kali und Kupferoxyd roth gefärbten Lösung des Biurets krystallisirt aus der sehr concen-

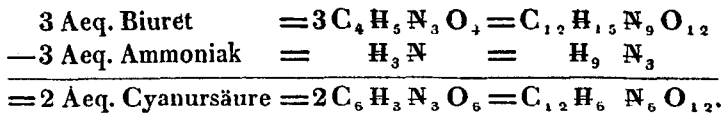
centrirten Lauge die Verbindung heraus, welche Ursache jener Reaction ist. Leider ist es mir noch nicht gelungen, dieselbe in solcher Reinheit zu erhalten, dafs sie zur Analyse verwendet werden konnte, da stets freies Kali vorhanden seyn mufs, von dem sie sich wegen ihrer leichten Löslichkeit in Wasser auf keine Weise vollständig trennen liefs. Auch ein Versuch, durch Alkohol das überflüssige Kali von den in diesem Lösungsmittel fast unlöslichen Krystallen zu trennen, mißglückte, da sich beim Auswaschen der Krystalle durch die Kohlensäure der Luft die Verbindung nach Entfernung der grössten Menge des Kali zersetzt, und ihr nun durch weiteres Auswaschen Biuret entzogen wird. — Nach diesen Angaben möchte ich schliessen, dafs das Biuret ein indifferenten, oder doch nur ein mit sehr schwacher Verwandtschaftskraft begabter Körper sey.

Beim Erhitzen schmilzt das Biuret, entwickelt Dämpfe von Ammoniak, und erstarrt sodann beim Aufhören der Ammoniakentwicklung zu einer festen, aus reiner Cyanursäure bestehenden Masse.

Die nähere Betrachtung des Biurets und seiner Darstellung aus dem Harnstoff läfst leicht eine Erklärung seiner Bildung zu: zwei Aequivalente Harnstoff brauchen nur ein Aeq. Ammoniak zu verlieren, um ein Aeq. Biuret zu geben:



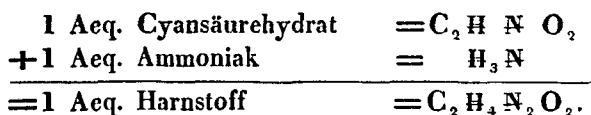
Aus dem Biuret kann sich wieder durch blofses Entweichen von Ammoniak Cyanursäure bilden. Dabei verlieren 3 Aeq. Biuret 3 Aeq. Ammoniak, und es bleiben 2 Aeq. Cyanursäure zurück:



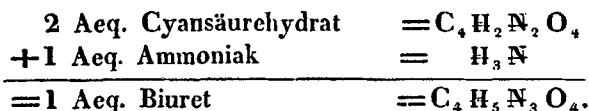
Hiernach scheint sich der Harnstoff bei seiner Zersetzung durch die Wärme unter Verlust von Ammoniak zuerst in

Biuret zu verwandeln, welches dann bei stärkerer Erwärmung zum zweiten Male Ammoniak abgibt, und sich in Cyanursäure umändert.

Die Zusammensetzung des Biuret ergibt, dafs dasselbe in ähnlicher Beziehung zu einem zweifach cyansauren Ammoniumoxyd stehe, wie der Harnstoff zum einfach-cyansauren Ammoniumoxyd. Man kann nämlich den Harnstoff betrachten als eine Verbindung von ein Aeq. Cyansäurehydrat und ein Aeq. Ammoniak:



In gleicher Weise ist das Biuret als eine Verbindung von 2 Aeq. Cyansäurehydrat mit 1 Aeq. Ammoniak anzusehen:



Nimmt man also mit Berzelius an, die im Harnstoff vorkommende, dem Cyansäurehydrat isomere Verbindung sey ein eigenthümlicher Körper, das Urenoxyd, so ist danach:

Harnstoff = einfach Urenoxyd — Ammoniak ( $\ddot{\text{U}}\text{r Ak}$ ),

Biuret = zweifach Urenoxyd — Ammoniak ( $\ddot{\text{U}}\text{r}_2 \text{ Ak}$ ).

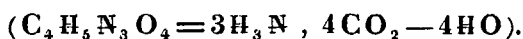
In Folge dieser Betrachtungsweise ist der Name »Biuret« gebildet. Aus derselben liefse sich zu gleicher Zeit die geringe Verwandtschaft des Biurets zu anderen Körpern erklären. Während nämlich die basischen Eigenschaften des Ammoniaks durch das eine Aeq. Urenoxyd, mit welchem es im Harnstoff verbunden ist, nur zum Theil verdeckt sind, verliert es dieselben vollständig, wenn es sich mit 2 Aeq. Urenoxyd, wie im Biuret, verbindet.

Nach einer anderen Ansicht <sup>1)</sup> gehört der Harnstoff zur Reihe der Amidverbindungen. Er ist dann kohlen-saures Ammoniak, das ein Aeq. Wasser verloren hat, oder Car-

1) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. I. S. 473.



bonamid, und es würde sich an ihn die sogenannte unlösliche Cyanursäure anschließen, welche zweifach-kohlensaures Ammoniak, dem 2 Aeq. Wasser entzogen sind, oder Bicarbonimid wäre. Wendet man dieselbe Betrachtungsweise auf das Biuret an, so stellt sich seine Zusammensetzung nicht ganz so einfach heraus, als es nach der von Berzelius aufgestellten Annahme des Urenoxyds geschieht. Das Biuret wäre nämlich  $\frac{4}{3}$  kohlensaures Ammoniak weniger 4 Aeq. Wasser:



Noch eine andere Vermuthung könnte die Zusammensetzung und Bildung des Biuret hervorrufen, daß es nämlich eine Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff sey, welche sich erzeugt, wenn die Cyanursäure im Entstehungsmoment mit dem noch unzersetzten Theil des Harnstoffs in Berührung kommt. Ein solcher cyanursaurer Harnstoff ist von Kodweifs <sup>1)</sup> unter den Destillationsproducten der Harnsäure entdeckt, und auch durch Kochen einer gesättigten Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten, aber, wie es scheint, nicht analysirt worden. Gegen die Uebereinstimmung dieser Verbindung mit dem Biuret spricht jedoch der Umstand, daß im Letzteren durchaus keine Cyanursäure nachgewiesen werden kann, weder durch essigsäures Bleioxyd oder Kupferoxydammoniak, noch dadurch, daß seine Lösung in heißer Salpetersäure beim Erkalten Cyanursäure absetzt, wie es beim cyanursäuren Harnstoff der Fall ist. Außerdem analysirte ich diese Verbindung, und verwandte dabei ein Präparat, welches, nach Kodweifs's Angabe, durch Kochen von Harnstofflösung mit Cyanursäure erhalten war. Die aus der abfiltrirten Lösung abgeschiedenen Krystallnadeln wurden durch Abwaschen von der Mutterlauge getrennt, zwischen Fließpapier getrocknet und mit Kupferoxyd verbrannt.

1) Ueber die Zusammensetzung der Harnsäure und die Zersetzungsproducte, welche durch ihre Zersetzung mit Salpetersäure erzeugt werden. Poggendorff's Annalen, Bd. 19, S. 1 bis 25.

- I. 0,3440 Grm. gaben dabei Kohlensäure 0,3210 Grm.  
 Wasser 0,1188 -
- II. 0,4217 - - - Kohlensäure 0,3925 -  
 Wasser 0,1510 -
- III. 0,3700 - gaben 120 C. C. Stickstoff bei 21°,5 C.  
 und 755,9 Mm. Barometerstand.

Diese Bestimmungen geben für den cyanursäuren Harnstoff die Formel  $C_3H_7N_3O_3$ , oder mit Berücksichtigung der von Wöhler gefundenen Zusammensetzung der Cyanursäure, wie sie in ihren Salzen vorkommt, die Formel:



wie sich aus folgender Zusammenstellung der gefundenen und berechneten procentischen Zusammensetzung ergibt:

	Gefunden			Berechnet nach der Formel
	I.	II.	III.	$C_3H_7N_3O_3$ .
Kohlenstoff	25,45	25,38	—	25,40
Wasserstoff	3,84	3,98	—	3,70
Stickstoff	—	—	36,78	37,04
Sauerstoff	—	—	—	33,86
				<u>100,00.</u>

Hienach ist das Biuret eine von cyanursäuren Harnstoff wesentlich verschiedene Verbindung.