

Eine zweite Quantität Harns desselben Kranken gab bei der Untersuchung keine Fleischmilchsäure; indessen hatte derselbe vorher mehrere Wochen gestanden und wird dadurch eine Zersetzung derselben ebenso veranlasst worden sein, wie bekannterweise in der spontanen Fäulniß des Harnes vorübergehend Milchsäure entsteht, die später wieder zerfällt.

Immerhin wird es von Interesse sein, unter den Excreten einer so rapide verlaufenden Krankheit einen Körper nachgewiesen zu haben, der wie die Milchsäure ein Oxydationsproduct der Fette und Eiweissstoffe ist und damit Zeugniß für den gesteigerten Umsetzungsprocess im Organismus ablegt.

Hamburg, Februar 1871.

40. A. Vogel: Ein Vorlesungsversuch zur Illustration der Wirkung verdünnter Schwefelsäure auf Amylon.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Fast alle Sorten von Schreibpapier sind heutzutage so bedeutend mit Stärkekleister versetzt, dass sie mit verdünnter Jodlösung überstrichen sich sogleich tiefdunkelblau färben. Beschreibt man ein solches Papier mit verdünnter Schwefelsäure und erwärmt es nach dem Trocknen schwach über einer Flamme, wobei jedoch eine Bräunung der mit Schwefelsäure benetzten Stellen zu vermeiden, so erfährt selbstverständlich das Amylon eine Verwandlung. Wenn man hierauf das so beschriebene Papier mit einer Jodlösung bestreicht oder in dieselbe eintaucht, so färbt sich das Papier blau, die mit Schwefelsäure geschriebenen Charaktere dagegen bleiben weiss und treten deutlich lesbar hervor. Da die Farbe des Jodamylons mit der Zeit erblasst, mitunter ganz verschwindet, so kann ein solches mit Schwefelsäure beschriebenes Blatt wiederholt in Vorlesungen benutzt werden, indem die von der Schwefelsäure unberührt gebliebenen Stellen bei erneutem Eintauchen in Jodlösung stets wieder eine dunkelblaue Färbung annehmen.

41. A. Claus: Zur Kenntniß der Reaktion zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung.

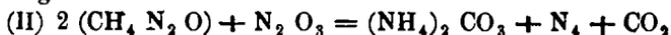
(Eingegangen am 13. Febr., verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Für die Zersetzung des gewöhnlichen Harnstoffs beim Behandeln seiner wässrigen Lösung in der Wärme mit salpetriger Säure liegen gegenwärtig 2 verschiedene Angaben vor. deren Ausgleich mir einer genaueren Untersuchung werth schien: während sich nämlich in den

meisten Lehrbüchern die Reaktion nach der folgenden Gleichung (I) angegeben findet:



ist schon vor Jahren von Wöhler und Liebig die Umsetzungsgleichung



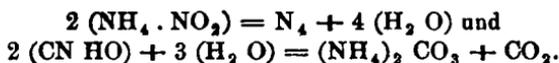
aufgestellt worden. Auf den ersten Blick möchte der ganze Unterschied beider Reaktionen in der Menge der zur Anwendung kommenden salpetrigen Säure zu liegen, und die Gleichung (II) die erste Phase der in Gleichung (I) ausgedrückten Reaktion darzustellen scheinen. Allein das Letztere trifft nicht unter allen Umständen zu, und die Gleichung (II) ist nur unter bestimmten Bedingungen richtig. — Setzt man zu einer Harnstofflösung in der Kälte salpetrige Säure, so dass 1 Molekül der letzteren auf 2 Moleküle Harnstoff kommt, und erwärmt: so geht die Reaktion genau nach Gleichung (II) vor sich — Kohlensäure und Stickstoff entwickeln sich im richtigen Verhältniss und in Lösung behält man nur kohlen-saures Ammoniak, während aller Harnstoff verschwunden ist. Trägt man aber in die heisse Harnstofflösung allmählig salpetrige Säure ein, so ist, wenn das obige Verhältniss von 1 Molekül salpetriger Säure auf 2 Moleküle Harnstoff erreicht ist, allerdings genau die gleiche Menge Kohlensäure und Stickgas wie im ersten Versuche entwickelt worden, allein fast die Hälfte des Harnstoffs ist unverändert geblieben. Es ist im letzteren Falle offenbar die Zersetzung nach Gleichung (I) nur für die Hälfte des Harnstoffs eingetreten:



und wie man sieht, wird hier aus 2 Molekülen Harnstoff genau dieselbe Menge der Gase, wie nach Gleichung (II), entbunden. Es genügt also, um den Verlauf der Reaktion sicher festzustellen, durchaus nicht, die entbundenen Gase zu bestimmen, sondern man muss die nach der Reaktion bleibende Lösung auf ihre Bestandtheile prüfen. Und in dieser Beziehung sei hier gleich erwähnt, dass, wenn ich, in der zweiten Weise verfahren in die erwärmte Harnstofflösung die salpetrige Säure nach und nach eintrug, eigentlich keinmal ganz rein die Reaktion nach Gleichung (III) verlief, sondern immer neben unverändertem Harnstoff kohlen-saures Ammoniak gefunden wurde. — Uebrigens finden diese scheinbar sich widersprechenden Thatsachen ihre höchst einfache Erklärung, wenn man dazu von der längst bekannten Beobachtung ausgeht (vergl. Wöhler und Liebig Ann. Ch. Pharm. XXVI, 261), dass sich Harnstoff (2 Mol.) und salpetrige Säure (1 Mol.) in der Kälte zu Cyansäure und salpetrigsaurem Ammoniak umsetzen. Bringt man

als in der Kälte diese Mengen zusammen, so erfolgt zunächst die erste Einwirkung nach der Gleichung:

$2(\text{CH}_4 \text{ N}_3 \text{ O}) + \text{N}_2 \text{ O}_3 + \text{H}_2 \text{ O} = 2(\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2) + 2(\text{CN HO})$,
und beim Erwärmen erfolgt nun als zweiter Theil der Reaktion der Zerfall des salpétrigsauren Ammoniaks in Stickstoff und Wasser einerseits und die Umsetzung der Cyansäure mit Wasser zu Kohlensäurem Ammoniak und Kohlensäure andererseits, entsprechend den Gleichungen:



Bringt man dagegen in die heisse Harnstofflösung die salpétrige Säure nach und nach, so treten zunächst im Anfang für einen kleinen Theil des Harnstoffs diese Umsetzungen auf einmal ein; aber die nun weiter hinzukommende salpétrige Säure findet neben Harnstoff auch neugebildetes Kohlensäures Ammoniak vor; sie setzt sich, ehe sie weiter auf den Harnstoff wirkt, wenigstens mit einem Theil desselben unter Kohlensäure-Entwicklung in Stickstoff und Wasser um — so wird abwechselnd immer ein Theil der neu eingeführten salpétrigen Säure bald auf Harnstoff, bald auf Kohlensäures Ammoniak wirken — und damit ist es vollständig erklärt, warum unter diesen Bedingungen bei Anwendung von 1 Molekül salpétriger Säure auf 2 Moleküle Harnstoff ein Theil des letzteren der Reaktion entzogen bleiben muss. —

Wendet man die salpétrige Säure im Ueberschuss, d. h. mehr als 1 Molekül auf 1 Molekül Harnstoff an, so ist es natürlich gleichgültig, in welcher der eben beschriebenen Weisen der Anfang der Reaktion verläuft, dann wird natürlich schliesslich aller Harnstoff zersetzt sein, und zwar entsprechend der Gleichung (I).

Allein um diese Gleichung genau zu verifiziren, namentlich die ganze Menge Stickstoff im freien Zustand zu erhalten, ist es nothwendig, dass die salpétrige Säure ganz frei von Salpetersäure ist, und dass überhaupt die Gegenwart jeder anderen, stärkeren Säure ausgeschlossen ist. Ist dieses nicht der Fall, ist z. B. Salpetersäure vorhanden, so wird diese natürlich auf das gebildete Ammoniumkarbonat einwirken, dasselbe unter Kohlensäure-Entwicklung in Nitrat verwandeln und damit dessen weitere Zersetzung durch salpétrige Säure verhindern. Die Kohlensäure-Bestimmung kann hierdurch natürlich nicht irritirt werden, aber für die Stickstoff-Entwicklung muss ein Fehler erwachsen. Bei Anwendung einer Lösung von salpétrigsauren Salzen in Salpetersäure zur Zersetzung des Harnstoff's kann man also ebenfalls genau die Reaktion nach Gleichung (I) erzielen, wenn zu dieser Lösung gerade nur die Menge Salpetersäure, welche der Base des salpétrigsauren Salzes entspricht, gesetzt

wurde, und in dieser Beziehung ist die Angabe von Ludwig und Kromeyer (Jahresber. 1859, Seite 613) über die Millon-Neubauer'sche Reaction, wonach dieselbe immer nur $\frac{2}{3}$ des Stickstoffgehaltes aus Harnstoff und salpetriger Säure als freies Stickgas entwickeln und $\frac{1}{3}$ als Ammoniak liefern soll, zu berichtigen, wenigstens zu modificiren. Diese Angabe ist nur dann richtig, wenn ein grosser Ueberschuss von Salpetersäure in der Millon'schen Lösung vorhanden, ja ganz genau trifft sie sogar nur dann zu, wenn wenigstens 2 Aequivalent Salpetersäure auf 1 Aequivalent des salpetrigen Salzes angewendet sind, und bei jedem geringeren Ueberschuss der ersteren Säure wird stets mehr als $\frac{2}{3}$ des Stickstoffs im freien Zustand erhalten.

Der Vorgang, wie er der obigen Gleichung (II) entspricht, lässt sich demnach nur in 2 Fällen genau realisiren: Einmal nämlich, wenn man die ganze dazu nöthige Menge von salpetriger Säure dem Harnstoff in der Kälte zusetzt und dann erst erhitzt: Und zweitens, wenn man mit der salpetrigen Säure zugleich die ihr äquivalente Menge einer stärkeren Säure einträgt. Im letzteren Fall ist die Art der Ausführung der Reaction, ob von vornherein oder erst später erhitzt wird, gleichgültig, und ebenso der Zusatz eines Ueberschusses von salpetriger Säure ohne Bedeutung. —

Freiburg, 10. Februar 1871.

42. A. Claus: Zersetzung der sogenannten Sulfoharnstoffe durch salpetrige Säure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 13. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Zu der in der vorhergehenden Notiz mitgetheilten Studie über die Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung hatte mich direct eine Reihe von Versuchen veranlasst, welche ich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene substituirt Harnstoffe begonnen hatte, und die theilweise zu sehr überraschenden Resultaten führten. — Ursprünglich war ich von der Idee ausgegangen, dass, wenn die Schwefel-haltigen Verbindungen, welche man als Sulfoharnstoffe zu bezeichnen pflegt, dem gewöhnlichen Harnstoff wirklich analog wären, und also dem entsprechend durch salpetrige Säure zersetzt würden, bei dieser Reaction der Schwefel wohl an den Kohlenstoff gebunden bleiben und so entweder Kohlenoxysulfid, oder vielleicht auch Schwefelkohlenstoff und Kohlen-säure entstehen müssten, gemäss der Gleichung:

