

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 modifiziren. 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. —

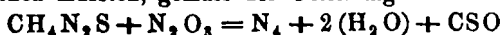
Freiburg, 10. Februar 1871.

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

(Vorläufige Mittheilung.)

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

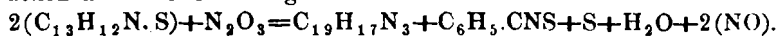
Zu der in der vorhergehenden Notiz mitgetheilten Studie über die Reaction zwischen Harnstoff und salpetriger Säure in wässriger Lösung hatte mich direct eine Reihe von Versuchen veranlasst, welche ich über die Einwirkung der salpetrigen Säure auf verschiedene substituirt Harnstoffe begonnen hatte, und 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:



Ich führte die ersten Versuche mit Diphenylsulfoharnstoff aus, von welchem mir von einer anderen Untersuchung her noch grössere Mengen zu Gebote standen, und da dieser Körper in kaltem Wasser fast unlöslich ist, so benutzte ich seine alkoholische Lösung und leitete in diese zunächst salpétrigsaures Gas, aus arseniger Säure und Salpetersäure entwickelt, ein; später jedoch habe ich dies Verfahren, bei dem das Unterbrechen des Einleitens natürlich mit Unannehmlichkeiten verbunden ist, dahin abgeändert, dass ich gut gekühlten, absoluten Alkohol möglichst mit salpétriger Säure sättigte. — Diese Lösung von Salpeteräther in Alkohol, die man in verschlossenen Gefässen im Kalten wochenlang unverändert erhalten kann, und die, wie ich mich überzeugte, genau die nämliche Wirkung wie frisch eingeleitete salpétrige Säure (natürlich in alkoholischen Lösungen) ausübt, habe ich dann für alle Versuche, von denen ich vor der Hand nur einen Theil hier kurz mittheile, angewandt. Sie bietet den grossen Vortheil, dass man mit ihr fast quantitativ genau und sicher arbeiten kann, ohne im Geringsten durch Dämpfe der salpétrigen Säure belästigt zu werden.

1) Diphenylsulfoharnstoff mit dieser Lösung in der Kälte übergossen erleidet augenblicklich Zersetzung: es beginnt sofort eine energische Gasentwicklung, von den einzelnen Krystallen ausgehend, die sich lebhaft in der Flüssigkeit herumbewegen: sie färben sich dabei gelb, und wenn nach einiger Zeit auf Zusatz neuer Mengen des Reagenzes keine Gasentwicklung mehr erfolgt, ist die Reaction in der Kälte beendigt — das entwickelte Gas besteht der Hauptsache nach aus Stickoxyd; Kohlensäure und Kohlenoxysulfid enthält es bestimmt nicht; ob freier Stickstoff oder andere Verbindungen des Stickstoffs in ihm enthalten sind, kann ich noch nicht mit voller Bestimmtheit beurtheilen. — Einige Zeit nach Beendigung des Versuches ist die vorher etwas trübe, meist braungelb gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar geworden, und an den Wandungen des Gefässes hängen nun gelbe, klumpige Massen, die aus reinem Schwefel bestehen: Und zwar ist genau die Hälfte von dem Schwefelgehalt des in die Reaction eingeführten Harnstoffs in dieser Form ausgeschieden. In der vom Schwefel abgegossenen alkoholischen Lösung ist Phenylsenföhl und Triphenylguanidin enthalten, und zwar nahezu in den berechneten Mengen. Ich habe freilich bis jetzt die Reaction noch kein Mal so erhalten können, dass nicht gelbfärbende Substanzen (ohne Zweifel nitrirte Phenole) zugleich dabei entstanden wären, allein bei vorsichtiger Leitung des Processes, namentlich bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und eines grösseren Ueberschusses von Salpeteräther sind diese Verunreinigungen verhältnissmässig sehr gering und rühren unbedingt von einer nebensächlichen, secundären Zersetzung her: das

Gleiche gilt jedenfalls auch für andere gasförmige Producte, die vielleicht in geringen Mengen stets neben dem Stickoxydgas auftreten, die aber dann so unbedeutend sind, dass ich sie bisher mit Sicherheit noch nicht nachweisen konnte. Im Ganzen, glaube ich, kann es nach meinen Versuchen keinem Zweifel unterworfen sein, dass die Reaction nach der Gleichung verläuft:



Die Einwirkung der salpetrigen Säure in alkoholischer Lösung ist also hier vollkommen analog der Wirkung von Jod, Chlorschwefel etc.!

Bei Anwendung grösserer Mengen von Salpeteräther in der Wärme geht die Reaction weiter, es entstehen dann schmierige, braungelbe Producte, wie es scheint Nitrophenole, die jedoch nur aus dem Triphenylguanidin herzuführen scheinen, denn Phenylsenföhl erhält man auch nach lange fortgesetzter Einwirkung der salpetrigen Säure immer noch unverändert. Ich bin eben mit der weiteren Untersuchung dieser letzteren Zersetzungen beschäftigt. —

2) Sulfoharnstoff (nach Reynold's Vorschrift aus Schwefelcyanammonium dargestellt) wird beim Uebergiessen mit dem Salpeteräther-Reagenz ebenfalls augenblicklich zersetzt: allein es wird dabei kein Schwefel in freiem Zustand abgeschieden. Unter lebhafter Entwicklung eines Gases, das neben vielem Stickoxyd aber noch einen anderen Körper zu enthalten scheint, zerfallen die Krystalle des Sulfoharnstoffs zu einer fadig-gallertartigen Masse, die wie geronnenes Eiweiss aussieht, aber bald sich in ein farbloses Pulver verwandelt, während die alkoholische Flüssigkeit eine gelbrothe Färbung angenommen hat: Nun hört mit der Entstehung des weissen Pulvers die Ausgabe von Stickoxydgas allmählig auf, dagegen entwickelt sich jetzt auf weiteren Zusatz von Salpeteräther lebhaft Stickstoffgas und es bildet sich, während der weisse Niederschlag verschwindet, nun eine gelbe pulverförmige Ausscheidung, die wie Pseudoschwefelcyan aussieht, aber ein Gemenge verschiedener Körper zu sein scheint. — Trotz mehrfacher Wiederholung der Versuche ist es mir noch nicht geglückt, die einzelnen Phasen dieser interessanten Reaction so getrennt von einander abzuschliessen, dass ich die einzelnen Producte im sicher reinen Zustand zur genaueren Untersuchung hätte erhalten können. --

3) Schwefelcyanammonium. Von besonderem Interesse müsste es erscheinen, die Zersetzung, welche diese isomere Verbindung durch Salpeteräther erleidet, mit der Reaction des Sulfoharnstoffs zu vergleichen. Der Hauptsache nach verläuft dieselbe jedoch der letzteren ganz analog: die erste Einwirkung des Salpeteräthers, und dem entsprechend die Stickoxydentwicklung erfolgt etwas langsamer, allein das kann vielleicht nur von der Form der weniger fei-

gebildeten Krystalle abhängig sein, und ebenso ist die Ausscheidung des weissen pulverförmigen Niederschlags nicht so deutlich wahrzunehmen, vielmehr scheint für einen Augenblick eine vollständige Lösung einzutreten; aber dann folgt, ganz wie bei der Reaction des Sulfoharnstoffs, lebhaftes Stickgasentwickelung, und zum Schluss erhält man, genau wie oben beschrieben, eine gelbbraune alkoholische Lösung, in welcher ein gelber Niederschlag ausgeschieden ist. —

Ich habe auch die hier sich bildenden Producte noch nicht analytisch untersuchen können, und ohne hier deren Identität mit denen aus Sulfoharnstoff irgend wie behaupten zu wollen, möchte ich nur das Eine hervorheben, dass an und für sich eigentlich nicht einmal etwas Ueberraschendes darin gefunden werden kann, wenn sie sich wirklich als identisch herausstellen: denn eben so gut, wie ja bekanntlich aus dem gewöhnlichen Harnstoff durch salpetrige Säure zunächst Cyansäure gebildet wird, kann ja auch der Sulfoharnstoff beim Zusammenkommen mit Salpeteräther zuerst wieder in eine Schwefelcyanverbindung übergeführt werden, und dann muss man ja unbedingt dieselben Endproducte der weiteren Reaction erwarten.

Da ich übrigens hier die Zersetzung des gewöhnlichen Harnstoffs durch salpetrige Säure erwähnt habe, so muss ich gleich hinzufügen, dass auf diesen Harnstoff das Salpeteräther-Präparat merkwürdiger Weise ohne Einwirkung ist! — Uebergiesst man Harnstoff mit einem grossen Ueberschuss dieses Reagenzes, so löst er sich ohne jede Veränderung in demselben auf: Nach wochenlangem Stehen einer solchen Lösung im verschlossenen Gefäss ist keine Spur einer Gasentwickelung erfolgt, und mag man nun durch freiwilliges Verdunsten oder durch Verdampfen auf dem Wasserbade die alkoholische Salpeteräther-Lösung verjagen, es schießt stets wieder der unveränderte Harnstoff an!

Nach dieser letzteren Beobachtung schien es natürlich geboten, noch weitere substituirte Sauerstoff-Harnstoffe in diese Betrachtungen zu ziehen, ihre Zersetzungen durch salpetrige Säure in wässriger und in alkoholischer Lösung zu vergleichen und auch auf die geschwefelten Harnstoffe wässrige salpetrige Säure wirken zu lassen. — In der letzteren Hinsicht haben mich Versuche mit dem Sulfoharnstoff und dem Diphenylsulfoharnstoff bereits zu interessanten Resultaten geführt, allein da ich mir am meisten Erfolg für den Vergleich der Reactionen derjenigen Harnstoffe verspreche, welche Kohlenstoffgruppen einerseits aus der Reihe der aromatischen, andererseits aus der Gruppe der fetten Körper enthalten, so spare ich die ausführlicheren Mittheilungen hierüber auf, bis ich eine vollständige Uebersicht über die ganze Versuchsreihe zu geben im Stande bin.

Freiburg, 10. Februar 1871.