

## 279. E. Mulder: Ueber Silberharnstoff.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Bildung von Silbercarbodiimid <sup>1)</sup>:  $C. 2NAg$  machte es nicht unwahrscheinlich, dass auch bestehen kann:  $CO. 2NHAg$  Silberharnstoff. Wie bekannt, erlangte Liebig <sup>2)</sup> durch Einwirkung von frisch niedergeschlagenem Silberoxyd auf Harnstoff in wässriger Auflösung eine Silberverbindung von Harnstoff, nach ihm:  $2CH_4N_2O. 3Ag_2O$ .

Ich machte eine Silberverbindung von Harnstoff durch Fällen einer Auflösung von Silbernitrat und Harnstoff mit Natronlauge. Es bildet sich dann, unter gewissen Umständen, ein gallertartiger, leicht gelb gefärbter Niederschlag. Dies ist z. B. der Fall, wenn 2 Gewichtstheile Harnstoff mit 5 Gewichtstheilen Silbernitrat gemischt werden, und die Natronlauge hinzugesetzt wird. Der Niederschlag, anfangs gallertartig wird beim Stehen consistenter und ist dann leicht zu filtriren und zu waschen. Beim Erhitzen verpufft Silberharnstoff nicht, wie es Silbercarbodiimid thut; es wird Ammoniak frei, wie Liebig schon mittheilte. Silberharnstoff ist in Wasser wie in Natronlauge so gut wie unauflöslich, auflöslich in Ammoniak.

Zur Analyse wurde fractionirt gefällt und der letzt gebildete Niederschlag genommen. Die Verbindung wurde getrocknet in Exsiccator beim Abschluss von Licht; die Farbe ist leicht gelb. Durch die Analyse der Verbindung von zwei Darstellungen wurde erhalten:

	I.	II.	$CO. 2NHAg$ fordert.	$2CH_4N_2O. 3Ag_2O$ fordert.
Kohlenstoff	—	4.4	4.3	2.9
Wasserstoff	—	0.8	0.7	0.9
Stickstoff	—	9.8	10.2	6.8
Silber	78.8	—	78.8	79.4.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mehr wie 1 Gr. der Verbindung verbrannt. Vergleicht man damit die von Liebig gegebenen Zahlen, so sprechen seine Silberbestimmungen für die Formel:  $CO. 2NHAg$ . Sechs Bereitungen gaben ihm nämlich an Silber auf 100 Gewichtstheile der Verbindung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silber	78.5	78.7	78.9	78.7	78.8	78.9.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden von Liebig nicht bestimmt, jedoch aus der Verbindung Harnstoff frei gemacht nach einer nicht näher beschriebenen Methode (vielleicht mit Schwefel-

<sup>1)</sup> Diese Ber. VI, 655.

<sup>2)</sup> Ann. d. Ch. Ph. 80, 123; 82, 232; 85, 294.

wasserstoff) und in Quantität bestimmt. Es wurde gefunden in 100 Gewichtstheilen der Verbindung:

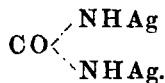
	$2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, 3\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$
	fordert.	fordert.
Harnstoff	14.2	14.7
		21.9

Es kommt mir vor, dass eine Harnstoffbestimmung für die Formel wenig Vertrauen bieten kann, da die Silberbestimmungen von Liebig viel besser übereinstimmen mit der Formel  $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$  wie mit  $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, 3\text{Ag}_2\text{O}$ . Die Zahlen der Elementar-Analyse und Silberbestimmungen scheinen deutlich zu sprechen, und nach diesen Zahlen sollte also ein Silberharnstoff bestehen, wie ein Silbercarbodiimid besteht:

Silbercarbodiimid.



Silberharnstoff.



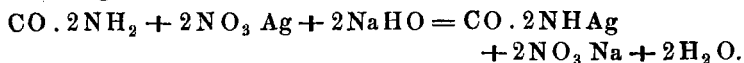
Die Structur könnte auch sein  $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{N Ag}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$ , aber dies ist wohl unwahrscheinlich.

Wie z. B. von Acetamid eine Silberverbindung besteht:

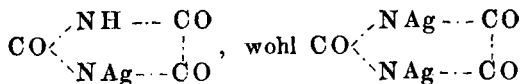


sollte auch eine Silberverbindung bestehen von Carbamid (Harnstoff).

Ist Harnstoff im Ueberschuss vorhanden (wie es der Fall war bei der Bereitung der Verbindung zur Analyse), so entsteht ebenfalls  $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$ , nach der Reaction:



Die Verbindung  $\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NHAg}$  scheint dennoch nicht bestehen zu können, ebenso wenig wie parabansaures Silber:

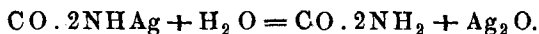


Setzt man zu einer Auflösung von Harnstoff die nöthige Quantität Natron, und sodann Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Silberoxyd, der bei Hinzufügung von mehr Harnstoff ziemlich schnell in die leicht gelbe Verbindung übergeht. Hieraus folgt, dass Harnstoff im Ueberschuss vorhanden sein muss, soll die Silberverbindung leicht entstehen können, wenn Natronlauge im Ueberschuss anwesend ist. Ist dies letzte nicht der Fall, so bildet sich die Silberverbindung sehr gut, auch wenn kein Harnstoff in Ueberschuss da ist, wie aus dem folgenden hervorgeht. Es wurden drei Auflösungen gemacht von 4 Gr. Harnstoff, 11.33 Gr. Silbernitrat, 2.66 Gr. Natron auf-

gelöst in Wasser bis 200 CC. Die Harnstoffauflösung war also von 2 pCt. und die Körper im Verhältniss von:  $\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O}$ ,  $2\text{NO}_3 \text{Ag}$  und  $2\text{NaHO}$  genommen. Die Auflösungen von Silbernitrat und Natron wurden in zwei Buretten gethan, und in ein Becherglas 10 CC. der Harnstoffauflösung. Fängt man nun an zu dieser letztern Auflösung 2 CC. Natron hinzufliessen zu lassen, sodann 1 CC. Silbernitrat auflösung, dann 1 CC. Natronauflösung u. s. w., so bildet sich die Silberverbindung sehr gut, wenn man den gallertartigen Niederschlag einige Zeit stehen lässt, um ihn consistent zu machen.

Ist die Formel der Verbindung  $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$ , so muss auf 10 CC. Harnstoffauflösung 20 CC. Silbernitrat auflösung verbraucht werden; für die Formel  $2\text{CH}_4 \text{N}_2 \text{O}$ ,  $3\text{Ag}_2 \text{O}$  muss mehr Silbernitrat und zwar 30 CC. verbraucht werden bis zur Endreaction, bestehend in der Bildung von Silberoxyd (durch seine Farbe zu erkennen). Obwohl die Endreaction noch nicht scharf zu bestimmen war und Silbernitrat also zur Harnstoffbestimmung bis jetzt nicht geeignet ist, war das Resultat, dass bei Zusatz von 20 CC. Silbernitrat auflösung die Farbe von Silberoxyd zum Vorschein kommt, schon etwas bei 19.5 CC. und 20 CC., sehr stark bei 21 CC. was mit den früher mitgetheilten Zahlen auch für die Formel  $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$  spricht.

Die Verbindung ist wenig stabil beim Erhitzen mit Wasser, wodurch sie zersetzt wird und Harnstoff frei wird.



Nach Fällen von 10 CC. Harnstoffauflösung mit Silbernitrat, Waschen des Niederschlages, Erhitzen mit Wasser, Filtration, theilweisem Eindampfen um ungefähr 10 CC. zu erhalten, wurde bei Titriren die Silberverbindung nicht so leicht gebildet; der Harnstoff könnte also theilweise zersetzt sein. Diese Reaction soll jedoch näher studirt werden, da es von Interesse ist (für Harnstoffbestimmungen in Harn, in Blut u. s. w.) den Harnstoff umsetzen zu können in eine Verbindung, woraus er blos durch Erhitzen mit Wasser wieder frei wird.

Ist die Silberverbindung:  $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$ , dann ist man vielleicht im Stande damit durch Methyljodid, Acetylbromid, Bromacetylbromid u. s. w., Abkömmlinge von Harnstoff zu machen, womit ich beschäftigt bin, und worüber ich zu berichten hoffe, so bald diese Untersuchungen bestimmte Resultate gegeben haben.