

Amide und den Amiden ähnliche Körper.

Es gibt gewisse neutrale Körper, welche man sich veranlasst finden könnte als neutrale Ammoniaksalze zu betrachten, sofern sie durch fixe kaustische Alkalien sowohl als durch stärkere Säuren in Ammoniak und in eine Säure, oder die Bestandtheile einer Säure, zersetzt werden. Aber diese Körper zeigen die Reactionen weder der Säure noch des Ammoniaks, die in ihnen enthalten seyn sollen, und durch die Elementaranalyse lässt sich beweisen, dass weder die Säure noch das Ammoniak, welche man bei ihrer Zersetzung erhält, fertig gebildet in denselben enthalten sind, sondern dass der Säure ein Atom Sauerstoff, dem Ammoniak ein Atom Wasserstoff fehlt, dass also namentlich nicht NH^3 (Ammoniak), sondern NH^2 in einem solchen Körper enthalten ist.

Es ist also klar, dass, da bei der Zersetzung solcher Körper Säure und Ammoniak wirklich zum Vorschein kommen, dieses nur dadurch geschehen kann, dass 1 At. Wasser zersetzt wird, dessen Sauerstoff zur Bildung der Säure und dessen Wasserstoff zur Bildung des Ammoniaks beiträgt.

Solche Körper nun, die weder fertig gebildete Säure noch fertig gebildetes Ammoniak enthalten, die aber bei ihrer Zersetzung durch fixe Alkalien oder starke Säuren vermöge einer zugleich erfolgenden Wasserzersetzung in Säure und Ammoniak zerfallen, so dass diese, wenn sie mit einander in Verbindung träten, ein neutrales Ammoniaksalz bilden würden, hat man *Amide* genannt, indem man bei dieser generischen Benennung zunächst blos die Beziehung dieser Körper zu dem Ammoniak im Auge hatte, weil diese Beziehung allen Amiden gemeinschaftlich zukommt. Für die Benennung der Species, d. h. der einzelnen Amide, benützt

man gewöhnlich die erste Sylbe des Namens der Säure, welche aus der Zersetzung des Amids hervorgeht. So bezeichnet man durch *Oxamid* ein Amid, das bei seiner Zersetzung in Oxalsäure und Ammoniak, durch *Benzamid* ein Amid, das bei seiner Zersetzung in Benzoësäure und Ammoniak zerfällt.

Da ein und dasselbe Radical durch seine Verbindung mit verschiedenen Mengen von Sauerstoff verschiedene Säuren bilden kann, so ist es auch denkbar, dass diesen verschiedenen Säuren entsprechende Amide existiren, d. h. dass ein Amid bei seiner Zersetzung die sauerstoffärmere, ein anderes die sauerstoffreichere Säure liefere.

Ein Amid z. B., das durch seine Zersetzung *Oxalsäure* und Ammoniak gibt, ist $C^2O^2 + NH^2$, weil die Oxalsäure C^2O^3 ist, und ein Amid, welches durch seine Zersetzung *Kohlensäure* und Ammoniak liefern würde, wäre $CO + NH^2$, weil die Kohlensäure CO^2 ist. — Wenn man durch Oxamid ein Amid der Oxalsäure bezeichnet, so ist $CO + NH^2$ ein Amid der Kohlensäure. Ein solches Amid ist zwar in isolirtem Zustand noch nicht bekannt: wir werden aber später bei dem oxychlorcarbonsauren Aether einen Körper — das *Urethan* — kennen lernen, den man als eine Verbindung von Aether mit dem Amid der Kohlensäure betrachten kann. Dieses Amid nennen wir *Carbonamid*. Es würde vielleicht besser seyn, wenn man bei der Benennung der einzelnen Amide den *vollständigen* Namen der Säure, welche bei der Zersetzung des Amids zum Vorschein kommt, gebrauchte, wenn man z. B. statt Oxamid, *Oxalsäureamid*, statt Carbonamid, *Kohlensäureamid* sagte; solche Benennungen würden die Sache jedenfalls bestimmter bezeichnen, nur würden sie in manchen Fällen etwas schleppend werden: das Aetheroxamid würde z. B. *Aether-Oxalsäureamid*, das Urethan *Aether-Kohlensäureamid* genannt werden müssen.

Die bis jetzt bekannten Amide sind das Oxamid, das Benzamid, und das Succinamid; sie zerfallen bei ihrer Zersetzung durch fixe Alkalien oder starke Säuren in Oxalsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure und in Ammoniak.

Oxamid.

Dieser Körper wurde zuerst bei der trockenen Destillation des oxalsauren Ammoniaks von Dumas erhalten und seiner Natur nach bestimmt. Das Salz wird bei der ersten Einwirkung der Wärme undurchsichtig, es entwickelt sich Wasser und Ammoniak. Später schmelzen die am stärksten erhitzten, dem Glas der Retorte am nächsten liegenden Theile, blähen sich auf, sieden und verschwinden rasch; die Zersetzung pflanzt sich, Schicht für Schicht, den entfernteren Theilen des Salzes mit, und es bleibt zuletzt ein geringer kohligter Rückstand. Bei dieser Zersetzung bilden sich folgende Producte: Wasser, kohlensaures Ammoniak, theils fest, theils im Wasser gelöst, Oxamid, theils in der wässrigen Flüssigkeit suspendirt, theils in fester Form sublimirt, kohlensaures-, Kohlenoxyd-, Cyan- und Ammoniak-Gas. Man vermischt das feste Sublimat mit der wässrigen Flüssigkeit, setzt Wasser zu, nimmt den Niederschlag (Oxamid) auf ein Filter und wäscht ihn mit vielem kaltem Wasser aus. — Das erhaltene Oxamid beträgt nur 4—5 proc. von dem angewandten Salz. — Am leichtesten wird nach Liebig das Oxamid rein erhalten, wenn man Oxaläther mit wässrigem Aetzammoniak zusammenbringt und beide durch starkes Schütteln mit einander mengt. Das klare Gemenge erwärmt sich und es entsteht sogleich darauf ein blendend weisser Niederschlag von Oxamid. Man kann sich sogar zur Darstellung dieses Körpers des unreinen, mit Weingeist und Aether gemischten Oxaläthers bedienen, den man durch Destillation von 2 Th. Schwefelsäure, 1 Th. saurem oxalsaurem Kali (Sauerkleesalz) und 1 Th. Weingeist erhält und mit wässrigem Aetzammoniak schüttelt. Der Niederschlag muss mit Wasser und zuletzt mit Weingeist ausgewaschen werden, um einen schwach ätherartigen Geruch, der von schwefelsaurem Weinöl herrührt, zu entfernen.

Das Oxamid ist in reinem Zustand ein blendend weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, das weder sauer noch alkalisch reagirt. Es ist flüchtig und lässt sich in einem offenen Gefässe sublimiren, worauf es sich als eine krystallinische Masse oder als Pulver absetzt. Es ist in siedendem Wasser etwas auflöslich und scheidet sich beim Erkalten in Flocken ab, die eine verworrene Krystallisation zeigen. Von Aether und Weingeist wird es nicht in bemerkbarer Menge aufgenommen. Mit Kupferoxyd verbrannt liefert es 2 Vol. kohlen-saures Gas auf 1 Vol. Stickgas, es enthält daher, gerade wie das oxalsaure Ammoniak, *) Kohlenstoff und Stickstoff in demselben Verhältniss wie das Cyan. Beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien, selbst beim Kochen mit wässrigem Ammoniak wird es in Oxalsäure, die mit dem Alkali in Verbindung tritt, und in Ammoniak zersetzt. Vitriolöl zersetzt es beim Erhitzen in Ammoniak, welches sich mit der Säure verbindet, und in ein Gasgemenge, das aus gleichen Maassen Kohlenoxyd und Kohlen-säure besteht, d. h. in die Elemente der wasserfreien Oxal-säure; die Schwefelsäure schwärzt sich dabei nicht. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Weinsäure und Oxalsäure selbst, zersetzen das Oxamid beim Kochen in Oxalsäure und es wird ein Ammoniaksalz gebildet. Treibt man Oxamid in Dämpfen durch eine glühende Glasröhre, so zersetzt es sich gänzlich, ohne Ablagerung von Kohle, in kohlen-saures Ammoniak, Blausäure, Kohlenoxydgas und in eine dicke ölartige Flüssigkeit, die sich an dem kalten Ende der Röhre absetzt und bald völlig zu einer weissen Masse — Harnstoff — erstarrt.

*) Das oxalsaure Ammoniak besteht aus 1 At. Oxalsäure, 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser, d. h. es ist $(2C + 3O) + (N + 3H) + (H + O)$, es enthält daher Kohlenstoff und Stickstoff im Verhältniss von $2C:N$, d. h. wie das Cyan, welches $2C + N$ ist.

Von der Art der Bildung des Oxamids und von der Natur der Producte, welche es bei seiner Zersetzung liefert, lässt sich leicht Rechenschaft ablegen, wenn man seine Zusammensetzung mit der Zusammensetzung der Körper, aus welchen es gebildet wird, und der Producte, welche bei seiner Zersetzung gebildet werden, vergleicht. Das Oxamid ist der Analyse zufolge $N + 2C + 2H + 2O$, es fehlt ihm also 1 H um Ammoniak, und 1 O um Oxalsäure zu bilden. Der Oxaläther ist eine Verbindung von gleichen Atomen Oxalsäure (C^2O^3) und Aether (C^4H^5O),

d. h. $6C + 5H + 4O$; hierzu

1 Atom Ammoniak = $N + 3H$ addirt,
erhält man $N + 6C + 8H + 4O$; hiervon

1 At. Alkohol = $4C + 6H + 2O$ abgezogen,

bleibt $N + 2C + 2H + 2O$; d. h. Oxamid.

1 At. Oxaläther verwandelt sich daher durch 1 At. Ammoniak dadurch in Oxamid, dass eines von den 3 Wasserstoffatomen des Ammoniaks mit einem von den 3 Sauerstoffatomen der Oxalsäure Wasser bildet, das sich mit dem Aether des Oxaläthers zu Alkohol verbindet, während das eine Atom Stickstoff des Ammoniaks mit den 2 At. Kohlenstoff der Oxalsäure und den noch übrigen 2 Wasserstoffatomen des Ammoniaks und 2 Sauerstoffatomen der Oxalsäure Oxamid erzeugen.

1 At. Oxalsäure = $2C + 3O$

1 At. Ammoniak = $N + 3H$; davon

1 A. H und 1 At. O = $H + O$ abgezogen, bleibt

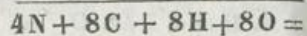
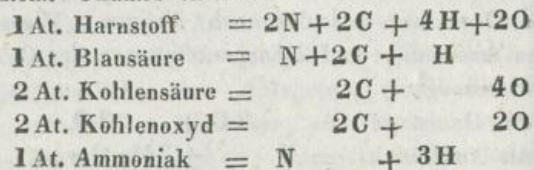
$N + 2C + 2H + 2O$ d. h. Oxamid.

Die Bildung des Oxamids beruht also auf einer Zersetzung, welche die Oxalsäure des Oxaläthers durch den Wasserstoff des Ammoniaks erleidet. Oxalsäure selbst wird durch Ammoniak nicht zersetzt, sondern verbindet sich zu-

nächst bloß mit demselben; der Grund davon ist offenbar, weil das Wasser, welches sich bei einer solchen Zersetzung, wenn sie statt fände, bilden müsste, keinen Körper vorfinden würde, mit dem es sich verbinden könnte, insofern die Oxalsäure selbst schon eine chemische Verbindung von Wasser und hypothetisch wasserfreier Oxalsäure ist. Der Oxaläther dagegen ist eine chemische Verbindung von hypothetisch wasserfreier Oxalsäure und Aether, eine Verbindung, die man der wasserhaltigen Oxalsäure vergleichen kann, indem in ihr der Aether dieselbe Rolle spielt, wie das Wasser in der wasserhaltigen Oxalsäure oder die Basis in einem wasserfreien oxalsauren Salz. Die Zersetzung des Oxaläthers durch Ammoniak in Oxamid, Wasser und Aether wird durch die Neigung des Wassers, in seinem status nascens mit Aether zu Alkohol zusammenzutreten, möglich gemacht.

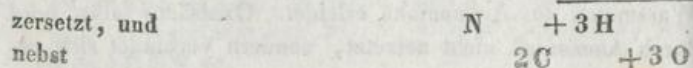
Die Bildung der Producte, welche das Oxamid bei seiner Zersetzung durch höhere Temperatur liefert, erklärt sich auf folgende Weise. Der Harnstoff, der aus 1 At. Cyansäure ($N+2C+O$), 1 At. Ammoniak ($N+3H$) und 1 At. Wasser ($H+O$) entsteht, ist $2N+2C+4H+2O$.

Aus 4 Atom. Oxamid entsteht



$4(N+2C+2H+2O) = 4$ At. Oxamid.

Bei der Zersetz. 1 Atoms Oxamid = $N+2C+2H+2O$
 durch Basen oder Säuren wird 1 At. Wasser = $H+O$



d. h. 1 At. Ammoniak nebst 1 At. wasserfr. Oxalsäure gebildet. Erfolgt die Zersetzung des Oxamids durch eine Basis, so verbindet sich die wasserfreie Oxalsäure mit dieser Basis und das Ammoniak entweicht; erfolgt aber die Zersetzung durch Schwefelsäure, so kann die wasserfreie Oxalsäure, welche für sich nicht bestehen kann, nicht zum Vorschein kommen, sondern zersetzt sich in ein Gasgemenge von gleichen Massen kohlensaurem und Kohlenoxyd - Gas.

Die Bildung des Oxamids aus oxalsaurem Ammoniak betreffend, so besteht das verwitterte (seines Krystallwassers beraubte) oxalsäure Ammoniak aus 1 At. Oxalsäure, 1 At. Ammoniak und 1 At. Wasser und ist daher $N + 2C + 4H + 4O$. Aus dem oxalsauren Ammoniak würde daher dadurch Oxamid entstehen können, dass 2 At. Wasserstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Wasser zusammentreten; und man würde, wenn nemlich keine andern Producte gebildet würden, aus 100 Th. verwittertem Salz 71 Th. Oxamid erhalten; man erhält aber in der That nur 4 bis 5 proc. Oxamid, indem die Elemente des oxalsauren Ammoniaks grösstentheils zu den vorhin erwähnten andern Verbindungen zusammentreten.

Benzamid.

Die Bildungsweise dieser dem Oxamid durchaus analogen Verbindung ist zwar von der des Oxamids verschieden, aber gerade durch diese Verschiedenheit wird die Analogie beider Verbindungen recht klar vor Augen gelegt.

Wir haben gesehen, dass die Bildung des Oxamids auf einer gegenseitigen Zersetzung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht, in Folge welcher Wasser gebildet wird, sey es nun, dass diese Zersetzung und Wasserbildung bei der Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf wasserfreie, mit Aether verbundene Oxalsäure (Oxaläther) statt finde, wobei Oxamid und Alkohol gebildet wird, oder bei der

Zersetzung des oxalsauren Ammoniaks durch höhere Temperatur, wobei Oxamid nebst Wasser, kohlen-saurem Ammoniak, kohlen-saurem-, Kohlenoxyd- und Cyan-Gas erzeugt wird; 1 Atom Oxalsäure, beraubt eines von ihren 3 Atomen Sauerstoff, d. h. 2 Atome Kohlenoxyd, tritt immer mit 1 Atom Ammoniak, beraubt eines von seinen 3 Atomen Wasserstoff zu Oxamid zusammen, welches man mithin als $(2C + 2O)$ } + $(N + 2H)$ betrachten kann.
 Kohlenoxyd }

Die Benzoësäure dagegen scheint unter keinerlei Umständen einer solchen Zersetzung durch Ammoniak fähig zu seyn. Aber die wasserfreie Benzoësäure ist das Oxyd eines Radicals (Benzoyl), welches zwar für sich nicht darstellbar ist, aber in Verbindung auch mit andern Elementen als Sauerstoff, wie Chlor, Brom, Jod u. s. f. dargestellt werden kann. Das Benzoyl ist das vollkommene Analogon der eines Atoms Sauerstoff beraubten Oxalsäure (Kohlenoxyd) und bildet, wie dieses, mit dem eines Atoms Wasserstoff beraubten Ammoniak, Benzamid. Während nun das Ammoniak und das mit Sauerstoff verbundene Benzoyl (hypoth. wasserfreie Benzoësäure, die z. B. im Benzoëäther enthalten ist) sich nicht gegenseitig in Wasser, $N + 2H$, und Benzoyl d. h. in Wasser und Benzamid zu zersetzen vermögen, so erfolgt dagegen eine Zersetzung, wenn man Ammoniak auf eine Verbindung von Chlor, Cyan oder einem andern analogen Körper mit Benzoyl einwirken lässt.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Chlorbenzoyl, so wird es rasch verschluckt und ein fester Körper gebildet, der das noch unveränderte Chlorbenzoyl leicht so einhüllt, dass es mit dem Ammoniakgas nicht in Berührung kommen kann. Man muss daher diesen Körper zu wiederholten Malen zerreiben, damit die Zersetzung vollständig erfolge. Die weisse Masse wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, welches

den gebildeten Salmiak löst, hierauf das zurückbleibende Benzamid in kochendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung es beim Erkalten krystallisirt.

Das Benzamid schmilzt bei 115° , siedet bei höherer Temperatur und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Es ist in kaltem Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol und Aether aber leicht löslich, und lässt sich aus seiner Auflösung in Aether besonders schön krystallisirt erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird aus Benzamid durch wässriges kaustisches Kali kein Ammoniak entwickelt; wird es aber damit erhitzt, so wird Ammoniak entwickelt und benzoësaures Kali gebildet. Wird Benzamid in Schwefelsäure aufgelöst, so bildet sich schwefelsaures Ammoniak und Benzoësäure.

Die Theorie der Bildung des Benzamids erhellt aus folgendem Schema:

Das Benzamid ist, der Analyse
zufolge $= N + 14C + 7H + 2O$,
das Chlorbenzoyl $= 14C + 5H + 2O + Cl$. Werden zu
Chlorbenzoyl

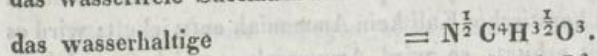
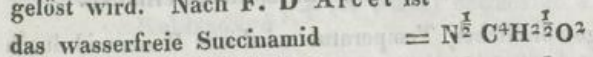
2 At. Ammoniak $= 2N + 6H$ addirt,
so erhält man $2N + 14C + 11H + 2O + Cl$. Hievon 1 At.
Salmiak $= N + 4H + Cl$ abgezogen,
bleibt $N + 14C + 7H + 2O$ d. h. Benzamid.

Man kann die Zusammensetzung des Benzamids auch auf folgende Weise darstellen: $(14C + 5H + 2O)$ Benzoyl } $+(N + 2H)$ Ammoniak }

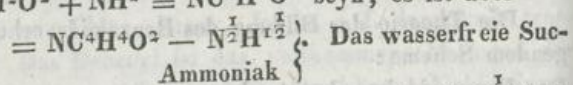
Wird daher das Benzamid unter Einwirkung von Säuren oder Salzbasen durch Wasser zersetzt, so verwandelt es sich in $(14C + 5H + 2O) + O$ wasserfreie Benzoësäure } und in $(N + 2H) + H$ Ammoniak }

Succinamid.

Wenn man wasserfreie Bernsteinsäure mit trockenem Ammoniakgas behandelt, so erhitzt sich die Säure stark, es entwickelt sich eine grosse Menge Wasser, und ein schmelzbares, in Rhomben krystallisirbares, in Alkohol und Wasser lösliches Amid wird gebildet. Man erhält dieses Amid mit Krystallwasser verbunden, wenn es in Wasser gelöst wird. Nach F. D'Arcet ist



Da die wasserfreie Bernsteinsäure = $\text{C}^4 \text{H}^2 \text{O}^3$ ist, so würde das wasserfreie Succinamid, wenn es den bisher betrachteten Amiden *vollkommen* analog zusammengesetzt wäre, $\text{C}^4 \text{H}^2 \text{O}^2 + \text{NH}^2 = \text{NC}^4 \text{H}^4 \text{O}^2$ seyn; es ist aber



lässt sich durch die rationelle Formel $\text{C}^4 \text{H}^{\frac{7}{2}} \text{O}^2 +$

$\left. \begin{matrix} \text{N}^{\frac{1}{2}} \text{H} \\ \frac{1}{2} (\text{N H}^2) \end{matrix} \right\}$ darstellen. Soll $\text{N}^{\frac{1}{2}} \text{H}$ in Ammoniak sich ver-

wandeln, so muss $\frac{1}{2}$ Atom Wasser zersetzt werden; dann erhält man $\text{C}^4 \text{H}^{\frac{7}{2}} \text{O}^2 \frac{1}{2} + \text{N}^{\frac{1}{2}} \text{H}^{\frac{1}{2}} \left. \vphantom{\text{C}^4 \text{H}^{\frac{7}{2}} \text{O}^2 \frac{1}{2}} \right\}$. $\text{C}^4 \text{H}^{\frac{7}{2}} \text{O}^2 \frac{1}{2}$ ist aber nicht

wasserfreie Bernsteinsäure, sondern erfordert dazu noch $\frac{1}{2}$

Atom Wasser, denn $\text{C}^4 \text{H}^{\frac{7}{2}} \text{O}^2 \frac{1}{2} + \text{H}^{\frac{1}{2}} \text{O}^{\frac{1}{2}} = \text{C}^4 \text{H}^2 \text{O}^3$. Wenn

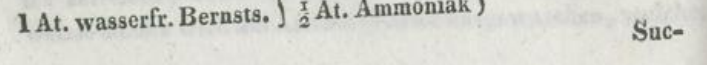
daher das *wasserfreie* Succinamid in Bernsteinsäure und Am-

moniak zerfällt, so wird dazu die Zersetzung von 1 Atom

Wasser (wie bei Oxamid und Benzamid) erfordert, dabei

aber 1 Atom wasserfreie Bernsteinsäure und nur $\frac{1}{2}$ Atom

Ammoniak gebildet; denn $\text{N}^{\frac{1}{2}} \text{C}^4 \text{H}^2 \frac{1}{2} \text{O}^2 + \text{HO}$ ist



1 At. wasserfr. Bernsts. } $\frac{1}{2}$ At. Ammoniak }

Suc-

Succinamid würde, da es selbst 1 At. Krystallwasser enthält, keiner anderen Wasserzersetzung, als der seines eigenen Krystallwassers bedürfen, um 1 At. wasserfreie Bernsteinsäure und $\frac{1}{2}$ At. Ammoniak zu liefern. — Oxamid sowohl als Benzamid dagegen liefern, wenn sie durch Wasserzersetzung in Säure und Ammoniak zerfallen, auf 1 At. Säure, 1 At. Ammoniak.

Ich habe schon bemerkt, dass sich die Benennung der einzelnen Amide auf die Namen der Säuren bezieht, welche bei der Zersetzung derselben durch Alkalien oder Säuren gebildet werden. Man könnte auch die Benennung der Amide auf die in denselben ihren Elementen nach vorhandene Verbindung beziehen, welche, durch Aufnahme von Sauerstoff aus Wasser, die Säure erzeugt. In einigen Fällen würde dieses wohl thunlich seyn, in andern aber die Bildung neuer Namen für Körper nothwendig machen, die für sich nicht darstellbar sind, und die überhaupt nur desswegen eine Beachtung verdienen, weil auf ihre Existenz nach der besonderen hier aufgestellten Hypothese über die rationelle Formel für die Zusammensetzung der Amide geschlossen werden kann. Nach dieser Bezeichnungsart der Amide aber wäre sowohl das Amid der Oxalsäure (Oxamid), als das (für sich nicht dargestellte) Amid der Kohlensäure ein *Kohlenoxydamid*, und zwar ersteres, welches $C^2O^2 + NH^2$ ist, *Doppelkohlenoxydamid*, letzteres, welches $CO + NH^2$ ist, *Einfachkohlenoxydamid*; das Benzamid wäre ein *Benzoylamid*. Aber für den in dem Succinamid enthaltenen Körper $C^4H^4O^2$ müsste ein eigener Name geschaffen werden, wozu kein hinreichender Grund vorhanden ist, sofern auf die Annahme der Existenz eines solchen Körpers bis jetzt keine andere Thatfachen, als die durch die Zusammensetzung des Amids selbst an die Hand gegebenen, führen.

Den Amid in gewisser Beziehung verwandte, von denselben jedoch wesentlich verschiedene Verbindungen sind der *Harnstoff* und das *Asparagin*.

Harnstoff.

Von dem Vorkommen des Harnstoffs, seiner Darstellung im Allgemeinen, seiner Bildung aus Cyansäure und Ammoniak, so wie von der merkwürdigen Zersetzung, welche derselbe durch höhere Temperatur erleidet, war schon oben S. 260. ff. die Rede. Hier habe ich noch von der Darstellung eines ganz reinen Harnstoffs und von gewissen, früher nicht berührten Verhältnissen desselben zu sprechen, so wie die unter gewissen Umständen erfolgende Zersetzung des Harnstoffs durch die Lehre von dem Mischungsgewicht zu erläutern.

Am reinsten erhält man den Harnstoff auf folgende Weise. Man dampft den Harn im Wasserbade so weit wie möglich ab, zieht den Rückstand durch wasserfreien Alkohol aus, dampft die alkoholische Auflösung ab, löst den Rückstand in wenig Wasser, entfärbt durch Kochen mit Thierkohle, setzt zu der filtrirten Auflösung, unter fortwährendem Umrühren, eine kochendheisse wässrige Lösung von Oxalsäure so lange hinzu, als ein Niederschlag (oxalsaurer Harnstoff) entsteht, und gibt Acht, dass die Temperatur des Gemisches nicht über $+ 50^{\circ}$ steige; beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhält man noch mehr oxalsauren Harnstoff. Wird dieser oxalsaurer Harnstoff in kochendem Wasser gelöst und die Flüssigkeit mit etwas Thierkohle gekocht, so erhält man beim Erkalten der abfiltrirten Flüssigkeit den oxalsauren Harnstoff schneeweiss. Man kocht die Krystalle mit Wasser und fein gepulverter Kreide (kohlen-saurem Kalk): es bildet sich, unter Kohlensäure-Entwicklung, im Wasser unauflöslicher oxalsaurer Kalk und der Harnstoff bleibt im Wasser gelöst und wird durch behutsames Abdampfen in Krystallen erhalten. Um ihn vollkommen rein zu erhalten, löst man die Krystalle in wasser-

freiem Alkohol auf, welcher alles Fremdartige zurücklässt, filtrirt und dampft die Flüssigkeit langsam ab.

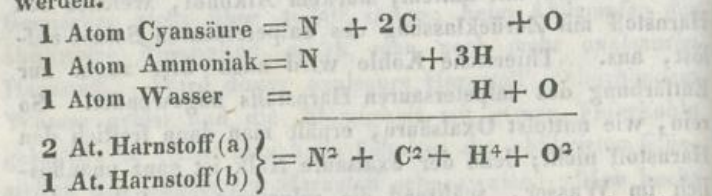
Der so dargestellte Harnstoff bildet farb- und geruchlose Krystalle von kühlendem, salpeterartigem Geschmack, die nur in *sehr feuchter* Luft zerfließen. Wasser von der gewöhnlichen Temperatur löst ein ihm gleiches Gewicht Harnstoff auf, kochendes löst denselben in jedem Verhältniss; die Auflösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Bei 120° schmelzen die Krystalle des Harnstoffs; bei höherer Temperatur zeigen sie die S. 261. ff. erwähnten Zersetzungserscheinungen.

Auch mit Salpetersäure bildet der Harnstoff eine in kaltem Wasser schwerlösliche, krystallinische Verbindung, deren man sich gleichfalls zur Darstellung eines reineren Harnstoffs bedienen kann, indem man sie durch Behandlung mit einer reinen oder mit Kohlensäure verbundenen Basis (Bleioxyd, kohlen saurem Baryt, selbst kohlen saurem Kali) zersetzt, welche mit Salpetersäure ein im Alkohol unauflösliches oder doch sehr wenig auflösliches Salz bildet. Man dampft dann die Flüssigkeit, welche Harnstoff und salpetersaures Salz enthält, zur Trockenheit ab und zieht den Rückstand mit kaltem, starkem Alkohol, welcher den Harnstoff mit Zurücklassung des salpetersauren Salzes auflöst, aus. Thierische Kohle wird auch hier zuvor zur Entfärbung des salpetersauren Harnstoffs angewendet. So rein, wie mittelst Oxalsäure, erhält man dann freilich den Harnstoff nicht; denn der oxalsäure Kalk ist ganz unauflöslich im Wasser, während die salpetersauren Salze nicht absolut unauflöslich im Alkohol sind. — 100 Th. kaltes Wasser lösen nur 4.37 Th. oxalsäuren Harnstoff auf, 100 Th. kalter Alkohol nur 1.6. Der Sauerstoff des Harnstoffs verhält sich zu dem Sauerstoff der Säure in der salpetersauren Verbindung = 2:5, in der oxalsäuren = 2:3. Auch mit schwachen *Basen* verbindet sich der Harnstoff; stärkere

zersetzen denselben. Man erhält solche Verbindungen, wenn man die Auflösung eines Metallsalzes (z. B. salpetersaures Silberoxyd) mit überschüssiger Harnstoffauflösung vermischt, und dann zur Sättigung der Säure des Metallsalzes Alkali zusetzt.

Der Harnstoff hat demnach die Eigenschaften einer organischen Verbindung erster Ordnung, insofern er sich sowohl mit Säuren als mit Salzbasen zu verbinden vermag.

Die Zusammensetzung des Harnstoffs ist von der Art, dass 1 Atom Harnstoff durch die Formel NCH^2O (a) dargestellt werden kann. Wenn man jedoch den salpetersauren Harnstoff als ein neutrales Salz betrachtet, bestehend aus 1 At. Salpetersäure und 1 At. Harnstoff, so wird, da 1 At. Salpetersäure 5 At. Sauerstoff enthält, und der Sauerstoff der Salpetersäure sich zu dem des Harnstoffs in dem salpetersauren Harnstoff = 5:2 verhält, 1 At. Harnstoff 2 At. Sauerstoff enthalten, mithin die Zusammensetzung eines Atoms Harnstoff durch die Formel $\text{N}^2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ (b) dargestellt werden müssen. Dann wird aus 1 At. Cyansäure + 1 At. Ammoniak + 1 At. Wasser, 1 At. Harnstoff entstehen, statt dass nach obiger Formel (a) 2 Atome Harnstoff gebildet werden.



Der Harnstoff liefert bei seiner Zersetzung durch Schwefelsäure und Aetzkalilauge Producte, welche denen analog sind, die das Oxamid bei ähnlicher Behandlung gibt. So wie nemlich letzteres in Oxalsäure (oder, sofern diese zersetzt wird, in Kohlenoxyd und Kohlensäure) und in Ammoniak zerfällt, so wird, wenn man Schwefelsäure mit

Harnstoff kocht, Kohlensäure entwickelt und schwefelsaures Ammoniak bleibt zurück; wenn man dagegen Harnstoff mit Kali erwärmt, so wird Ammoniak entwickelt, während kohlenensaures Kali zurückbleibt. Auch hier muss also, wie bei der ähnlichen Zersetzung des Oxamids, Wasser zersetzt werden, und die Bestandtheile dieses zersetzten Wassers müssen das Ammoniak und die Kohlensäure mit erzeugen helfen.

Der Harnstoff, der $2N + 2C + 4H + 2O$ oder $(2N + 4H) + (2C + 2O)$ oder $2(N + 2H) + 2(C + O)$ ist, kann nemlich, gerade wie das Oxamid, als eine Verbindung von $N + 2H$ mit Kohlenoxyd betrachtet werden. Während aber das Oxamid eine Verbindung von 1 At. von $(N + 2H)$ mit 2 At. Kohlenoxyd ist, so ist dagegen der Harnstoff eine Verbindung von 1 At. von $(N + 2H)$ mit 1 At. Kohlenoxyd, oder, was auf Dasselbe hinauskommt, eine Verbindung von 2 At. von $(N + 2H)$ mit 2 At. Kohlenoxyd. Wird daher 1 At. *Oxamid* durch 1 At. Wasser zersetzt, so verbindet sich $N + 2H$ des Oxamids mit dem einen Atom H des Wassers zu Ammoniak; aber das aus dem Wasser frei werdende eine Atom Sauerstoff vermag die 2 At. Kohlenoxyd blos zu Oxalsäure, nicht zu Kohlensäure, zu oxydiren, denn $2C + 2O + O = 2C + 3O$ ist = Oxalsäure. Wird aber der *Harnstoff* durch Wasser zersetzt, so verwandelt sich, während der Wasserstoff des Wassers mit $N + 2H$ desselben Ammoniak erzeugt, das Kohlenoxyd des Harnstoffs durch den Sauerstoff des Wassers in Kohlensäure. Ist der Harnstoff $(N + 2H) + (C + O)$, so wird 1 At. Wasser zersetzt und $N + 3H$ d. h. 1 At. Ammoniak nebst $C + 2O$ d. h. 1 At. Kohlensäure gebildet: ist dagegen der Harnstoff $2(N + 2H) + 2(C + O)$, so werden 2 Atome Wasser zersetzt, und $2(N + 3H)$ d. h. 2 At. Ammoniak nebst $2(C + 2O)$ d. h. 2 At. Kohlensäure gebildet. — Demnach *scheint* der Harnstoff wirklich das Amid der Kohlensäure zu seyn, von dem

ich oben sagte, dass es für sich noch nicht dargestellt worden sey.

Untersucht man jedoch die Sache genauer, so findet man, dass die Analogie zwischen den Amidn und dem Harnstoff in der That nicht so gross ist, als es auf den ersten Blick scheint. Eine Verbindung von wasserhaltiger Cyansäure und Ammoniak metamorphosirt sich in Harnstoff; der Harnstoff würde sich auch bei der Einwirkung von Säuren oder Salzbasen in Cyansäure, Wasser und Ammoniak zersetzen, wenn nicht diese Einwirkung erst bei höherer Temperatur statt fände, welche die so leicht zersetzbare Cyansäure, die schon in Berührung mit Wasser in doppeltkohlensaures Ammoniak zerfällt, zur Zersetzung bestimmt. Diese Zersetzung der Cyansäure kann aber nicht ohne eine gleichzeitige Zersetzung des Wassers statt finden, denn der Harnstoff $= \text{N}^2\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ würde für sich bloß in C^2O^2 (Kohlenoxyd) und in N^2H^4 d. h. in eine für sich nicht darstellbare Verbindung des Stickstoffs mit Wasserstoff zerfallen können: soll die isolirt darstellbare Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff, das Ammoniak, gebildet werden, so müssen ausser dem 1 At. Wasser, welches im Harnstoff als seinen Elementen nach vorhanden angenommen werden kann, noch 2 weitere Wasseratome sich zersetzen, deren Sauerstoff dann die 2 Atome Kohlenoxyd in Kohlensäure verwandelt.

Würde der Harnstoff durch Säuren oder Basen wirklich in Cyansäure, Wasser und Ammoniak zersetzt werden, so könnte man nicht sagen, dass zwischen ihm und dem Oxamid eine grosse Analogie bestehe, denn bei der Zersetzung des Harnstoffs würde dann kein Wasser zersetzt, und sowohl die Cyansäure als das Ammoniak wären ihren Elementen nach im Harnstoff vorhanden, während bei der analogen Zersetzung des Oxamids die Oxalsäure und das Ammoniak, deren Elemente nicht vollständig in dem Oxamid angetroffen werden, erst durch Wasserzersetzung gebildet

werden können. Die einzige Analogie zwischen Harnstoff und Oxamid würde dann die seyn, dass in dem Harnstoff weder Cyansäure noch Ammoniak wirklich vorhanden ist (vergl. S. 260.), sondern erst bei dessen Zersetzung sich erzeugt, und dass Harnstoff aus Cyansäure, Ammoniak und Wasser gebildet wird; so wie auch in dem Oxamid Oxalsäure und Ammoniak nicht vorhanden sind, sondern erst erzeugt werden und Oxamid aus Oxalsäure und Ammoniak hervorgehen kann.

Sofern es nun mehr als wahrscheinlich ist, dass die bei der Zersetzung des Harnstoffs statt findende Kohlensäurebildung und Wasserzersetzung bloß eine Folge der Zersetzung der Cyansäure ist, so lässt sich der Harnstoff nicht als ein Amid des Kohlenoxyds betrachten, und die schönste Analogie zwischen Harnstoff und Oxamid ist damit vernichtet.

Asparagin.

Das Asparagin ist den Amidern darin ähnlich, dass es, wie diese, durch Säuren sowohl als durch Salzbasen in Säure (Asparaginsäure) und Ammoniak zersetzt wird, ohne dass man es desswegen als eine Verbindung von Asparaginsäure und Ammoniak betrachten kann, so wenig als man das salpetersaure Ammoniak, weil es bei seiner Zersetzung durch höhere Temperatur in Stickoxydul und Wasser zerfällt, auch als aus diesen Körpern unmittelbar zusammengesetzt betrachtet. Die Asparaginsäure kann mit Ammoniak nicht mehr zu Asparagin verbunden werden, sondern bildet bloß asparaginsaures Ammoniak.

Das Asparagin findet sich in den jungen Spargeltrieben, in allen Kartoffelarten, in der Süssholz-, Beinwell- (*symphytum officinale*) und Eibischwurzel; auch wurde es von Biltz im Belladonnaextract nachgewiesen. 1 Theil zersto-

sene weisse Eibischwurzeln wird mit 4 Th. kaltem Wasser wiederholt macerirt, und die mittelst Seihen durch Wollenzeug geklärte Flüssigkeit im Wasserbade zur Consistenz eines dünnen Syrups abgeraucht. Aus dieser Flüssigkeit, welche man einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen lässt, scheiden sich körnige, gelbliche Krystalle aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren weiss erhalten werden. Würde man die Wurzeln mit Wasser auskochen, so würde kein Asparagin, sondern asparaginsaures Ammoniak erhalten werden.

Das Asparagin krystallisirt in wasserhellen, geschobenen Säulen, löst sich ziemlich leicht in Wasser, die Auflösung reagirt nicht auf Pflanzenfarben, und wird weder durch Alkalien, noch durch Bleisalze, noch durch Galläpfelaufguss niedergeschlagen. In starkem Weingeist ist das Asparagin unauflöslich, in schwachem aber auflöslich. Es verliert bei 120° getrocknet 12.133 proc. Krystallwasser.

Das wasserfreie Asparagin ist $N^2C^8H^8O^6$, das wasserhaltige (krystallisirte) $N^2C^8H^{10}O^8$ oder $N^2C^8H^8O^6 + 2H$.

Die *Asparaginsäure* erhält man, wenn Asparagin mit wässrigem Baryt gekocht wird, wobei es in Asparaginsäure, die mit dem Baryt zu einem im Wasser löslichen Salz in Verbindung tritt, und in sich entwickelndes Ammoniak zerfällt. Man fällt den Baryt durch Schwefelsäure, filtrirt die Auflösung heiss, worauf die in kaltem Wasser wenig lösliche Asparaginsäure beim Erkalten in kleinen, seidenglänzenden Krystallen anschießt. Diese Säure verliert zwar, wenn man sie bis auf 120° erhitzt, nichts von ihrem Gewicht, enthält aber dennoch 2 Atome Wasser, derer sie sich erst bei ihrer Verbindung mit Basen (Bleioxyd) entledigt.

Die krystallisirte Asparaginsäure ist $NC^8H^7O^8$
die an Basen gebundene, wasserfreie $NC^8H^5O^6$

Addirt man zur wasserfreien Asparaginsäure = $\text{NC}^8\text{H}^5\text{O}^6$
 1 Atom Ammoniak = $\text{N} \quad \text{H}^3$
 so erhält man $\text{N}^2\text{C}^8\text{H}^8\text{O}^6$,
 d. h. genau die Zusammensetzung des wasserfreien Asparagins.

Die 2 Atome Wasser, welche das Asparagin im krystallisirten Zustand enthält, gehen demnach bei seiner Zersetzung in Ammoniak und Asparaginsäure in die Zusammensetzung dieser letzteren über, welche im krystallisirten Zustand 2 At. Wasser enthält, aber die Elemente des Ammoniaks und der wasserfreien Asparaginsäure sind ihrer ganzen Menge nach im wasserfreien Asparagin vorhanden, und zur Bildung dieser Körper wird keine Wasserzersetzung erfordert.

Das Asparagin gehört demnach nicht in die Klasse der Amide, sondern schliesst sich vielmehr an den Harnstoff an, insofern man von diesem annimmt, dass er sich zunächst in Cyansäure, Wasser und Ammoniak zersetze, und dass erst in Folge einer Zersetzung der Cyansäure, Kohlensäure und eine weitere Menge von Ammoniak gebildet werde.

Man hatte früher geglaubt, das Asparagin in die Klasse der Amide einreihen zu dürfen, und es aus diesem Grunde *Asparamid*, so wie die Asparaginsäure *Aspartinsäure* oder *Aspartsäure* genannt.

Wasserfreies schwefelsaures Ammoniak.

Diese, von H. Rose zuerst dargestellte und untersuchte, Verbindung möchte hier am schicklichsten eine Stelle finden, sofern sie, wie wir gleich sehen werden, den Amiden und den verwandten Körpern, Harnstoff und Asparagin in vielen Beziehungen analog ist.

Es wurde schon oben S. 217. angeführt, dass die neu-

tralen sauerstoffsäuren Ammoniaksalze genau so viel Wasser, als *wesentlichen* Bestandtheil enthalten, dass der Wasserstoff desselben mit dem Ammoniak des Salzes Ammonium bildet. Dieses Wasser lässt sich ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernen, und es war daher interessant zu untersuchen, wie sich *wasserfreie* Sauerstoffsäuren zu trockenem Ammoniakgas verhalten, wenn man sie direct mit demselben zusammenbringt. Rose zeigte nun, dass wasserfreie Schwefelsäure mit Ammoniak eine Verbindung einzugehen vermag, deren Eigenschaften aber, wie sich erwarten liess, von denen des gewöhnlichen (wasserhaltigen) schwefelsäuren Ammoniaks wesentlich verschieden sind.

Man lässt vollkommen trockenes Ammoniakgas zu wasserfreier Schwefelsäure, die in einer Vorlage z. B. als ein dünner gleichförmiger Ueberzug ausgebreitet ist, langsam treten, während die Vorlage stark abgekühlt wird. Die Verbindung erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. — Bildet die wasserfreie Schwefelsäure an irgend einer Stelle eine dicke Schicht, so vermag das Ammoniak nicht, in das Innere einzudringen, und man erhält zugleich neben der neutralen, in Form eines leichten, lockeren Pulvers erscheinenden Verbindung, eine saure, aus harten, glasartigen, dem weissen arabischen Gummi ähnlichen Stücken bestehende, die sich nur schwierig aus dem Gefäss herausbringen lässt, in welchem sie sich gebildet hat, und die man durch schnelles (damit sie nicht Feuchtigkeit anziehe) Zerreiben in einem Agatmörser zu feinem Pulver und wiederholtes Schütteln mit trockenem Ammoniakgas in die neutrale Verbindung verwandeln kann.

Das neutrale wasserfreie schwefelsäure Ammoniak stellt ein weisses, lockeres Pulver dar, das sich an der Luft nicht verändert, wenn es frei von saurem Salz ist, weder Feuchtigkeit anzieht noch zersetzt wird; enthält es aber saures Salz, so wird es feucht und zerfließt zuletzt, wenn die Menge des beigemengten sauren wasserfreien Salzes bedeutend ist. Es löst sich sehr leicht im Wasser, die Auflösung

reagirt neutral (schwach alkalisch, wenn es in mit Ammoniakgas gefüllten Gläsern aufbewahrt worden war; schwach sauer, wenn es etwas saures Salz beigemischt enthielt); der Geschmack der Auflösung ist bitter, wie der des gewöhnlichen wasserhaltigen Salzes. Durch Auflösen in Wasser wird es nicht in wasserhaltiges schwefelsaures Ammoniak verwandelt, es lässt sich nicht nur lange in dieser Auflösung unverändert aufbewahren, sondern kann sogar aus derselben krystallisiren, ohne einen Wassergehalt anzunehmen. In Alkohol ist es, wie das wasserhaltige Salz, unlöslich, und wird in Berührung mit Alkohol nicht verändert. Ueberhaupt zeigt das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak in vielen Beziehungen keine sehr bedeutende Verschiedenheiten von dem gewöhnlichen wasserhaltigen; so entwickelt z. B. eine wässrige Lösung des wasserfreien Salzes mit Kalio- oder Kalkhydrat schon in der Kälte Ammoniak, und selbst mit kohlsaurem Kali einen Ammoniakgeruch, wie dieses auch beim gewöhnlichen Salz der Fall ist, doch entwickelt das trockene wasserfreie Salz mit trockenem kohlsaurem Baryt oder Kalk keinen Ammoniakgeruch, während ein solcher bei gleicher Behandlung des gewöhnlichen wasserhaltigen Salzes zum Vorschein kommt. Das wasserfreie Salz löst sich in mässig erwärmter concentrirter Schwefelsäure auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder aus; das gewöhnliche wasserhaltige Salz löst sich weit leichter auf und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder aus. Auch die Zersetzungserscheinungen des wasserfreien Salzes, welche beim Erhitzen sich zeigen, sind denen beim wasserhaltigen Salz ähnlich, nur entwickelt ersteres kein Wasser.

Die wichtigsten Verschiedenheiten zwischen beiden Körpern bestehen nun aber in Folgendem.

Wird eine wässrige Lösung des wasserfreien Salzes mit andern Salzen vermischt, die unter den gleichen Umständen, z. B. bei gleicher Concentration, die ganze Menge

der Schwefelsäure oder doch einen grossen Theil derselben in Verbindung mit der Basis dieses andern Salzes fällen würden, so entsteht entweder gar kein Niederschlag oder es wird bei weitem nicht so viel Schwefelsäure ausgeschieden, als der Fall seyn würde, wenn die Schwefelsäure nicht in einem besondern Zustand in dem wasserfreien Salz sich befände. Auch das Ammoniak ist in der Auflösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks in einem andern Zustand als in dem gewöhnlichen wasserhaltigen Salz enthalten, denn es lässt sich durch die gleichen Mittel aus ersterer Verbindung nicht mit derselben Genauigkeit abscheiden, wie aus letzterer. Die Belege hiefür sind folgende.

Barytsalze, welche die ganze Menge der Schwefelsäure aus der wässrigen Lösung des gewöhnlichen wasserhaltigen Salzes fällen, schlagen aus der Lösung des wasserfreien Salzes nur einen Theil der Säure nieder, der Niederschlag lässt sich sehr schwer filtriren, und man bemerkt, dass er sich sichtlich, besonders in der Wärme, vermehrt. Wenn man aber auch die Flüssigkeit ganz zur Trockenheit abdampft, so stellt der beim Uebergiessen des Rückstandes mit Wasser ungelöst zurückbleibende schwefelsaure Baryt bei weitem nicht die ganze Menge der aus dem Salz zu erhaltenden Schwefelsäure dar, vielmehr wird diese erst dann ganz in Verbindung mit Baryt ausgeschieden, wenn das durch die Zersetzung gebildete Ammoniaksalz vollständig verjagt worden ist, was nur durch *vollkommenes* Glühen der Masse bewirkt wird, denn wenn die Masse nur schwach geglüht wird, so ist die Zersetzung unvollständig.

Noch auffällender ist das Verhalten des in Wasser gelösten wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks gegen Strontian- und Kalksalze. Wird die concentrirte Lösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit einer concentrirten Lösung von Chlorstrontium vermischt, so erfolgt gar kein Niederschlag, die Auflösung bleibt vollkommen klar; erst

nach mehreren Tagen bildet sich ein kaum wägbarer Niederschlag von schwefelsaurem Strontian. Wird die Flüssigkeit nach Zusatz des Strontiansalzes erhitzt, so fängt sie sogleich an sich zu trüben. Aber die Wärme für sich allein bewirkt in der wässrigen Lösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks die Veränderung nicht, in Folge welcher ein Niederschlag von schwefelsaurem Strontian nach Zusatz eines Strontiansalzes erfolgt, denn man kann die wässrige Lösung des wasserfreien Salzes kochen, ohne dass durch ein Strontiansalz eine Trübung hervorgebracht wird, wenn man nur die Flüssigkeit vorher erkalten lässt, ehe das Strontiansalz zugesetzt wird. Die ganze Menge der in dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak enthaltenen Schwefelsäure scheidet sich aber auch hier erst nach dem Glühen des Salzes als schwefelsaurer Strontian aus.

Das Verhalten der Kalksalze zu der wässrigen Lösung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks ist dem der Strontiansalze ganz ähnlich.

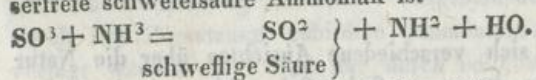
Auch das in dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak enthaltene Ammoniak (sofern man überhaupt annehmen will, dass die Verbindung fertig gebildetes Ammoniak enthalte) lässt sich durch salzsaures Platinoxid nicht so vollständig als salzsaures Platinoxid-Ammoniak ausscheiden, wie aus dem gewöhnlichen wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniak.

Es lassen sich verschiedene Ansichten über die Natur der Verbindung der wasserfreien Schwefelsäure mit Ammoniak aufstellen.

I.) Die Schwefelsäure erleidet, wenn sie sich in wasserfreiem Zustand mit Ammoniak verbindet, eine eigenthümliche (isomere) Modification, derjenigen ähnlich, welche die gegläute Phosphorsäure erleidet, wenn sie längere Zeit mit Wasser in Berührung ist. Diese Modification würde aber die Schwefelsäure bloß durch ihre Verbindung mit Ammo-

niak erleiden und blos in dieser Verbindung beibehalten, denn wenn sie einmal aus dieser Verbindung auf andere Basen übertragen ist, so hat sie sich dieser Modification entäussert und verhält sich wie gewöhnliche Schwefelsäure. Auch verhält sich der Theil der Schwefelsäure, welcher das oben erwähnte glasartige, wasserfreie, saure schwefelsaure Ammoniak zu einem sauren Salz macht, wie gewöhnliche Schwefelsäure und fällt Strontian- und Kalksalze. Kommt wasserfreies schwefelsaures Ammoniak mit Salzen in Berührung, deren Basis die Schwefelsäure mit sich zu verbinden strebt, so wird durch dieses Bestreben die Schwefelsäure allmählig in ihren gewöhnlichen Zustand zurückgeführt, vollständig aber nur dann, wenn das Salzgemenge geglüht wird.

2.) Mit dem Oxamid und Benzamid hat diese Verbindung keine grosse Analogie, denn in diesen sind die Säuren und das Ammoniak, welche bei ihrer Zersetzung zum Vorschein kommen, ihren Elementen nach nicht vollständig vorhanden, wie es doch bei dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak in der That der Fall ist. Eine Analogie des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit den Amidien findet jedoch wirklich statt, wenn man es als ein *wasserhaltiges* Amid der Schwefelsäure betrachtet, denn das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ist



Wollte man daher die Amide nicht nach der Säure, welche aus ihrer Zersetzung hervorgeht, sondern nach der ihren Elementen nach in denselben enthaltenen Verbindung benennen, welche, durch Aufnahme von Sauerstoff aus Wasser, die Säure erzeugt, so müsste man das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak ein *Amid der schwefligen Säure* nennen. Uebrigens liefert das Succinamid ein Beispiel eines Amids, das Krystallwasser aufzunehmen fähig ist.

3.) Auch mit dem Asparagin lässt sich das neutrale schwefelsaure Ammoniak vergleichen, sofern ersteres ebenfalls als eine Verbindung einer wasserfreien Säure mit Ammoniak betrachtet werden kann, ohne desswegen mit den Ammoniaksalzen Aehnlichkeit zu haben. Es besteht jedoch zwischen beiden Körpern die Verschiedenheit, dass das Asparagin, ohne seiner Natur sich zu entäussern, so viel Krystallwasser aufnehmen und beim Erwärmen wieder abgeben kann, als dem Wasser des wasserhaltigen schwefelsauren Ammoniaks entspricht, d. h. als erfordert wird, um das Ammoniak in Ammonium zu verwandeln; das neutrale wasserfreie schwefelsaure Ammoniak dagegen, wenn es einmal Wasser mit sich verbunden, d. h. wenn es in das gewöhnliche wasserfreie Salz verwandelt ist (was aber nicht durch Auflösung in Wasser geschehen kann), sich dieses Wassers auf keine Weise wieder zu entledigen vermag und auf keine Weise in die wasserfreie Verbindung zurückgeführt werden kann.

4.) Endlich lässt sich, mit Rücksicht auf eine von Dulong aufgestellte Vorstellungsart von der Natur der sauerstoffsäuren und wasserstoffsäuren Salze (welche wir später ausführlicher erörtern werden) und wenn man den Begriff von Amid ausdehnt, noch folgende Ansicht aufstellen.

Nach der Vorstellung von Dulong ist z. B. das neutrale schwefelsaure Kali nicht $SO^3 + KO$ sondern $SO^+ + K$, d. h. eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 1 At. eines (für sich nicht darstellbaren) Salzbilders SO^+ . Das gewöhnliche wasserhaltige neutrale schwefelsaure Ammoniak = $SO^3 + NH^3 + HO$ ist dann $SO^+ + NH^+$, d. h. eine Verbindung von 1 At. dieses Salzbilders mit 1 At. Ammonium, und das neutrale wasserfreie Salz = $SO^3 + NH^3$ ein Amid dieser Verbindung, sofern man auch eine solche Verbindung Amid nennen will, welche 1 At. Sauerstoff erfordert, um den

Salzbilder, und ein Atom Wasserstoff, um Ammonium zu erzeugen.

2) *Stickstoffhaltige organische Säuren.*

Hierher gehört die Harnsäure und die durch Zersetzung der Harnsäure mittelst Salpetersäure sich bildende Purpursäure, so wie einige andere Säuren von zweifelhafter Natur, die jedenfalls in einer sehr nahen Beziehung zur Harnsäure stehen, ferner die Allantoissäure, die Cholsäure und die bereits betrachtete Asparaginsäure.

Harnsäure.

Von dem Vorkommen und der Darstellung dieser Säure in reinem Zustand, so wie von der Zersetzung derselben bei der trockenen Destillation ist bereits S. 265-266. die Rede gewesen. Das Sublimat, welches sich bei der trockenen Destillation bildet, ist nach K o d w e i s s eine chemische Verbindung von Cyanursäure und Harnstoff, die man auch durch unmittelbare Zusammensetzung erhalten kann, wenn man Cyanursäure mit einer gesättigten Harnstoff-Lösung kocht. Diese Verbindung wird durch kochende Salpetersäure so zersetzt, dass sich salpetersaurer Harnstoff erzeugt, und Cyanursäure bei der Verdünnung mit Wasser niederfällt.

Wird trockene Harnsäure in trockenem Chlorgas erhitzt, so erhält man sehr viel Cyansäure und Salzsäure, die Harnsäure verschwindet bis auf einen geringen kohligen Rückstand; wird die Harnsäure gleich anfangs stark erhitzt, so erhält man auch festes Chlorcyan. Ist dagegen die Harnsäure feucht, so schwillt sie auf, entwickelt unter Aufblähen Kohlensäure und Cyansäure, die Masse löst sich nun vollständig im Wasser auf und diese Auflösung enthält Salzsäure, Ammoniak und Oxalsäure. Durch anhaltendes Kochen der Harnsäure mit Kali erhält man, unter Entwicklung von Ammoniak, eine Flüssigkeit, die Oxalsäure enthält.

Mit

Mit Salzbasen bildet die Harnsäure Salze, die im Wasser wenig oder gar nicht löslich sind. Die leichter löslichen Salze sind das harnsaure Kali und Natron; die Lösungen dieser Salze werden durch Kohlensäure, durch alle Salze der schwerer löslichen Alkalien, der Erden und schweren Metalloxyde niedergeschlagen. — Im Alkohol und Aether ist die Harnsäure unlöslich.

Die Zusammensetzung der Harnsäure wird sehr verschieden angegeben; nach Liebig's neuester Untersuchung ist sie $N^2C^5 H^2O^3$; nach Prout ist sie $N^2C^6 H^2O^3$ und nach Kodweiss $N^4C^{10}H^3O^4$.

Purpursäure.

Man erhält diese Säure, wenn Harnsäure durch Digestion in verdünnter Salpetersäure aufgelöst und die Auflösung mit Ammoniak neutralisirt und gelinde abgedampft wird, wo nach dem Erkalten körnige, dunkelrothe Krystalle von purpursauem Ammoniak niederfallen. Diesen Krystallen wird entweder das Ammoniak durch Salz- oder Schwefelsäure entzogen, oder man löst sie in wässrigem kaustischem Kali auf, erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis sie ganz entfärbt ist und giesst diese Auflösung allmählig in verdünnte Schwefelsäure, wo die Purpursäure niederfällt.

Die Purpursäure erscheint in der Form von zarten, perlmutterglänzenden Schuppen, oder als zartes, gelblich-weisses Pulver, ist nicht schmelzbar, geschmack- und geruchlos, röthet Lacmus nicht merklich, erfordert mehr als 10000 Th. kochendes Wasser zu ihrer Lösung, ist auch in Alkohol und Aether unlöslich, löst sich aber in erwärmtem Vitriolöl und wird daraus durch Wasser unverändert wieder ausgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure lösen wenig mehr Purpursäure auf, als reines Wasser. Verdünnte erwärmte Salpetersäure löst sie ohne irgend eine Gasentwick-

lung leicht auf; beim gelinden Abdampfen erhält man eine krystallisirte Verbindung von Purpursäure und Salpetersäure. Durch concentrirte Salpetersäure wird die Purpursäure unter Aufbrausen zersetzt; man erhält eine Auflösung, die beim Abdampfen purpursaures Ammoniak gibt. Ammoniak löst die Purpursäure leicht auf: die wasserhelle Flüssigkeit wird beim Verdunsten in der Luft so wie bei gelindem Erwärmen allmählig roth, bis zuletzt aus der völlig dunkelrothen Auflösung Krystalle von purpursauerm Ammoniak anschliessen.

Beim Erhitzen entwickelt die Purpursäure sehr viel Cyansäure, wenig Blausäure, und es sublimirt sich neben wenig kohlen-sauerm Ammoniak eine ölige, bald fest werdende Substanz, die nach **Kodweiss** cyanursaurer Harnstoff zu seyn scheint.

Erythrische Säure (Brugnatelli); *oxydirte Harnsäure* oder *Oxurinsäure* (Vauquelin); *rosige Säure* (Proust).

Die erythrische Säure von Brugnatelli, welche durch Behandlung von Harnsäure mit Salpetersäure erhalten wird, soll nach **Kodweiss** eine chemische Verbindung von Purpursäure mit Salpetersäure, und die sogenannte *oxydirte Harnsäure* von Vauquelin, welche bei der Behandlung von Harnsäure mit überschüssiger Salpetersäure erhalten wird, eine Verbindung von Purpursäure mit Oxalsäure seyn, die aus einer gelben, syrupartigen, beim Erwärmen roth werdenden Flüssigkeit in farblosen Rhomboëdern anschiesst. Vauquelin hatte **Proust's** Purpursäure für eine Verbindung einer farblosen Säure mit einem rothen, wahrscheinlich für sich nicht sauren Princip erklärt.

Kodweiss hat ferner gefunden, dass bei jeder Zersetzung von Harnsäure mit Salpetersäure zugleich Harnstoff erzeugt wird, der nach Sättigung der Säure mit Bleioxyd und Concentrirung der Flüssigkeit bis zur Syrupdicke, mit Alkohol ausgezogen werden kann.

Die *rosige Säure* **Proust's** bildet mit Harnsäure und phosphorsaurem Kalk gemengt das sogenannte *sedimentum latericum*, d. h. das rothe Sediment, das sich aus kritischem Fieberharn

absetzt. Wasser und Alkohol lösen aus demselben fast bloß die rosige Säure auf, die sich mithin durch ihre ziemlich leichte Löslichkeit im Wasser und besonders durch ihre Leichtlöslichkeit im Alkohol charakterisiren würde. Uebrigens leitet Prout, der in diesem Sediment Salpetersäure fand, die rothe Farbe desselben von beigemengtem purpursauerm Ammoniak oder Kali her.

Die Untersuchungen über die aus der Zersetzung der Harnsäure entstehenden und mit der Harnsäure überhaupt in Verbindung stehenden Säuren sind noch so wenig als vollendet zu betrachten, dass ich es für überflüssig halte, jetzt schon in weitere Einzelheiten hierüber einzugehen.

Allantoissäure.

Syn. Amniossäure.

Diese Säure findet sich nicht, wie man früher geglaubt hatte, in der amnischen, sondern in der allantoischen Flüssigkeit der Kühe, aus welcher sie sich schon beim längeren Stehen der Flüssigkeit an einem kühlen Orte, noch mehr beim Abdampfen und Erkalten abscheidet.

Eigenschaften. Weisse, perlgänzende, geruch- und geschmacklose Säulen und Nadeln, die Lacmus schwach röthen. Diese Substanz verdient übrigens kaum den Namen einer Säure, indem sie fast gar keine Neigung besitzt, mit Salzbasen Verbindungen einzugehen. Sie ist durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser ausgezeichnet; im Weingeist löst sie sich leichter, als im Wasser. Nach Liebig ist sie $N^2C^5H^3O^+$ und enthält mithin Kohlenstoff und Stickstoff in demselben gegenseitigen Verhältniss wie die Harnsäure.

Die *Cholsäure* ist eine in feinen, weissen Nadeln krystallisirbare, süß und etwas scharf schmeckende, Lacmus stark röthende, in kaltem Wasser sehr wenig, im Alkohol, zumal in heissem, leicht lösliche, stickstoffhaltige Säure, welche von L. Gmelin in der Ochsen-galle entdeckt und von Fromherz und Gugert auch in der Menschengalle nachgewiesen wurde.