V. Ueber künstliche Bildung des Harnstoffs; von F. VV öhler.

In einer früheren kleinen Notiz, die in dem III. Bande dieser Annalen abgedruckt ist, habe ich angegeben, dass beim Einwirken von Cyan auf flüssiges Ammoniak, außer mehreren anderen Producten, auch Oxalsäure und eine krystallisirbare weiße Substanz entstehe, welche letztere bestimmt kein cyansaures Ammoniak sey, welche man aber dessen ungeachtet immer erhalte, so oft man versuche, z. B. durch sogenannte doppelte Zersetzung, Cyansäure mit Ammoniak zu verbinden. Der Umstand, dass bei der Vereinigung dieser Stoffe dieselben ihre Natur zu verändern schienen und dadurch ein neuer Körper entstände, lenkte von Neuem meine Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand, und diese Untersuchung hat das unerwartete Resultat gegeben, daß bei der Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak Harnstoff entsteht, eine auch in sofern merkwürdige Thatsache, als sie ein Beispiel von der künstlichen Erzeugung eines organischen, und zwar sogenannten animalischen, Stoffes aus unorganischen Stoffen darbietet.

Ich habe schon früher angegeben, dass man die oben erwähnte krystallisirte, weiße Substanz am besten erhält, wenn man cyansaures Silberoxyd durch Salmiak-Auflösung, oder cyansaures Bleioxyd durch flüssiges Ammoniak zersetzt. Auf die letztere Art habe ich mir die, zu dieser Untersuchung angewendete, nicht unbedeutende Menge davon bereitet. Ich bekam sie in farblosen, klaren, oft mehr als zolllangen Krystallen angeschossen, die schmale rechtwinklige, vierseitige Säulen, ohne bestimmte Zuspitzung, bildeten.

Mit kaustischem Kali oder mit Kalk entwickelte dieser Korper keine Spur von Ammoniak, mit Säuren zeigte er durchaus nicht die so leicht eintretenden Zersetzungs-

Erscheinungen der cyansauren Salze, nämlich Entwickelung von Kohlensäure und Cyansäure, und eben so wenig fällte er, wie es ein wirkliches cyansaures Salz thut, die Blei- und Silbersalze; er konnte also weder Cyansäure noch Ammoniak als solche enthalten. Da ich fand, dass bei der letztgenannten Entstehungsart desselben kein an deres Product mitgebildet und das Bleioxyd rein abgeschieden wurde, so stellte ich mir vor, es könne bei der Vereinigung von Cyansäure mit Ammoniak eine organische Substanz, und zunächst vielleicht ein den vegetabilischen Salzbasen ähnlicher Stoff entstehen; ich stellte daher aus diesem Gesichtspunkte einige Versuche über das Verhalten der Säuren zu dem krystallisirten Körper Er verhielt sich aber indifferent gegen dieselben. die Salpetersäure ausgenominen, welche in der concentrirten Auflösung dieses Stoffes sogleich einen, aus glänzenden Krystallschuppen bestehenden Niederschlag bildete. Diese Krystalle zeigten, nachdem sie durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt worden waren, sehr saure Charactere, und ich war schon geneigt, sie für eine eigenthümliche Säure zu halten, als ich fand, daß sie, bei der Neutralisation mit Basen, salpetersaure Salze gaben, von denen sich durch Alkohol der krystallisirbare Stoff mit allen Characteren, die er vor der Einwirkung der Salpetersäure hatte, wieder ausziehen ließ. Diese Aehnlichkeit im Verhalten mit dem Harnstoff veranlasste mich, vergleichende Versuche mit vollkommen reinem, aus Urin abgeschiedenem Harnstoff anzustellen, aus denen ganz unzweideutig hervorging, dass Harnstoff und jener krystallisirte Körper oder das cyansaure Ammoniak, wenn man es so nennen könnte, vollkommen identische Stoffe sind.

Ich führe das Verhalten dieses künstlichen Harnstoffs nicht weiter an, da es vollkommen mit dem übereinkommt, wie es, nach den Angaben von Proust, Prout u. A., von dem Urin-Harnstoff in den Schriften zu finden ist, und bemerke nur den von ihnen nicht angegebenen Umstand, dass der Urin-Harnstoff, gleich wie der künstliche, bei der Destillation, außer der großen Menge von kohlensaurem Ammoniak, zuletzt auch in einem ganz auffallenden Grade den stechenden, Essigsäure ähnlichen Geruch der Cyansäure entwickelt, gerade so, wie ich es bei der Destillation von cyansaurem Quecksilber oder auch der Harnsäure und besonders des harnsauren Quecksilberoxyds gefunden habe. Bei dieser Destillation des Harnstoffs entsteht zugleich noch eine weiße, wie es scheint, eigenthümliche Substanz, mit deren Untersuchung ich noch beschäftigt bin.

Aber wenn beim Zusammentreten von Cyansäure und Ammoniak wirklich bloß Harnstoff entsteht, so muß der Harnstoff vollkommen dieselbe Zusammensetzung haben, die man durch Rechnung für das cyansaure Ammoniak, nach der von mir für die cyansauren Salze angegebenen Zusammensetzungsformel, findet; und dieß ist in der That der Fall, wenn man im cyansauren Ammoniak, gleich wie alle Ammoniaksalze Wasser enthalten, 1 At. Wasser annimmt, und Prout's Analyse vom Harnstoff als die richtigste betrachtet. Nach ihm *) besteht der Harnstoff aus:

		Atome.
Stickstoff	46,650	4
Kohlenstoff	19,975	2
Wasserstoff	6,670	8
Sauerstoff	26,650	2
	99,875	

Das cyansaure Ammoniak würde aber aus 56,92 Cyansäure, 28,14 Ammoniak und 14,74 Wasser bestehen, was für seine entfernten Elemente ausmacht:

^{*)} Annals of Philosoph. T. XI. p. 354.

		Atom.
Stickstoff	46,78	4
Kohlenstoff	20,19	2
Wasserstoff	6,59	8
Sauerstoff	26,24	2
	99,80 *).	

Man hätte also, ohne die Bildung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak durch den Versuch gefunden zu haben, im Voraus berechnen können, dass cyansaures Ammoniak mit 1 Atom Wasser dieselbe Zusammensetzung hat, wie der Harnstoff. Bei der Verbrennung der Cyansäure durch Kupferoxyd erhält man 2 Volum Kohlensäuregas und 1 Volum Stickgas, aber bei der Verbrennung des cyansauren Ammoniaks müßste man gleiche Volumina von diesen Gasen erhalten, also auch dasselbe Verhältniß bei der Verbrennung des Harnstoffs, und so hat es in der That auch Prout gefunden.

Ich enthalte mich aller der Betrachtungen, die sich in Folge dieser Thatsache so natürlich darbieten, besonders in Beziehung auf die Zusammensetzungs-Verhältnisse organischer Stoffe, in Beziehung auf gleiche elementare und quantitative Zusammensetzung bei Verbindungen von sehr verschiedenen Eigenschaften, wie es unter anderen von der Knallsäure und Cyansäure, von einem flüssigen Kohlenwasserstoff und dem ölbildenden Gase, angenommen wird, und es muß erweiterten Erfahrungen über mehrere ähnliche Fälle überlassen bleiben, welche allgemeine Gesetze sich davon ableiten lassen.

^{*)} Es sind hiebei die neuen Atomengewichte von Berzelius zum Grunde gelegt; also ist N=88,518, C=76,437, H=6,2398, O=100,000, Wasser (H)=112,479, cyansaures Ammoniak =NH3+CNO und Harnstoff =NH3+CNO+H.