

Oberfläche der Schmelze am meisten, weil dort das Eisen am heissesten ist, wenn es nicht von der Schmelze abgekühlt und abwechselnd der Wirkung des Sauerstoffs und des Schwefelkaliums ausgesetzt wird. Bei Anwendung von reinem kohlen-sauren Kali wird das Eisen bedeutend geschont. Beim Schmelzen in Töpfen schmilzt Schwefelkalium weit leichter, als jedes andere Kalisalz, durch die Eisenwandung. Ausserdem ist Schwefelkalium das leichtflüchtigste Kalisalz, so dass dem Schwefel ein grosser Antheil an den Potasche-Verlusten zuzuschreiben ist, was auch die grossen Mengen schwefelsaures Kali des Flugstaubs beweisen.

Bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze wirkt ferner das fein vertheilte Schwefelkalium als Pyrophor und verbrennt unter Funken-sprühen. Diese Verbrennung zerstört gleichfalls Cyankalium. Auch schon ziemlich erkaltete Schmelzen entzünden sich zuweilen von selbst an der Luft und gerathen in's Glühen, natürlich unter Verlust von Cyankalium. Flecken von gelbbrauner Farbe zeichnen derartige Schmelzen aus. Das Zerschlagen der Schmelze darf mithin nur nach dem vollständigsten Erkalten derselben erfolgen.

Da die Fernhaltung des Schwefels also dringend geboten ist, so muss zur Ueberführung des Cyans in Ferrocyan eine andere Eisen-Verbindung gewählt werden, am besten gefälltes kohlen-saures Eisen-oxydulhydrat. Letzteres ist vortheilhafter aus Eisenchlorür wie aus Vitriol darzustellen, um das schwierige Auswaschen der schwefelsauren Salze zu umgehen. Auch kann die Fällung mit Kalk geschehen. Kocht man mit einer genügenden Menge dieses Eisenoxyduls die verdünnten Lösungen der Schmelze, so ist man sicher, ihnen allen Schwefel zu entziehen und gleichzeitig alles Cyankalium in Ferrocyankalium übergeführt zu haben. Letzteres krystallisirt überdies aus Lösungen, die frei von Schwefelkalium sind, viel vollständiger und reiner.

50. O. Schultzen und W. Filehne: Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure auf Harnsäure.

Erhitzt man in einem offenen Gefässe Harnsäure mit dem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure, so entweicht, wenn das Thermometer auf 110⁰ gestiegen ist, schweflige Säure und Kohlen-säure. Erhält man die Temperatur einige Stunden zwischen 110 und 130⁰, so kommt ein Zeitpunkt, wo eine mit einem Glasstabe herausgenommene Probe beim Eintragen in Wasser keine krystallinische Harnsäure mehr fallen lässt; man trägt dann die dick gewordene braune Masse in viel Wasser ein und filtrirt nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen theils amorphen, theils krystallinischen Nieder-

schlage ab. Das Filtrat wird gekocht, bis der Geruch nach schwefeliger Säure verschwunden ist, und so lange mit kohlensaurem Blei behandelt, als noch Kohlensäure entweicht. Aus dem Filtrat von schwefelsaurem Blei scheiden sich beim Eindampfen amorphe Körnchen eines gelbbraunen xanthinähnlichen Körpers aus, welche durch Filtration gesammelt werden; beim weiteren Einengen erhält man Krystalle aus schwefelsaurem und neutralem hydurilsaurem Ammoniak; auf Zusatz von HCl scheidet man daraus ein Gemenge von saurem hydurilsaurem Ammoniak und freier Hydurilsäure ab. Kocht man das Filtrat hiervon so lange mit Bleioxyhydrat, als noch Ammoniak entweicht, filtrirt und behandelt mit Schwefelwasserstoff zur Entfernung des überschüssigen Bleies, so erhält man beim Eindampfen fast farblose Krystalle von Glycocoll. Dieselben schmecken deutlich süß, lösen Kupferoxyd in alkalischer Lösung, ohne dasselbe beim Erhitzen zu reduciren; beim Verdunsten einer wässrigen Auflösung des fraglichen Körpers mit Kupferoxyd hinterblieben die charakteristischen blauen Nadeln des Glycocollkupfers. Die Substanzen, welche sich zu Anfang aus der verdünnten schwefelsauren Lösung ausscheiden, bestehen aus Hydurilsäure, dem xanthinähnlichen Körper, etwas unveränderter Harnsäure und schwarzen huminartigen Massen.

Durch wiederholtes Auskochen mit Wasser kann man Alles, mit Ausnahme der huminartigen Materien, in Lösung bringen. Aus dem Abdampfrückstande derselben nimmt kaltes wässriges Ammoniak die Hydurilsäure auf. Aus dem Rückstande gelingt es, durch wiederholtes Auflösen in Kali und partielle Fällung mit HCl einen schwach gelblich gefärbten pulvrigen Körper zu erhalten, der ganz frei von Harnsäure ist und folgendes Verhalten zeigt: Beim Reiben mit dem Fingernagel nimmt derselbe Wachsglanz an; in wenig Salpetersäure löst er sich unter Gasentwicklung auf, hinterläßt beim Verdunsten einen citronengelben Fleck, welcher sich mit Kali oder Natron beim Erwärmen tief orangeroth färbt. In Wasser, in Salzsäure und in Ammoniak ist derselbe wenig löslich, leicht in den fixen Alkalien, und wird daraus durch Säuren in Flocken gefällt. Die wässrige Lösung reagirt sauer. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1741 Grm. Substanz bei 130° getrocknet gaben mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom verbrannt 0,2516 CO₂ und 0,0495 H₂O.

Die Formel C₅H₄N₄O₂ verlangt 39,47 % C und 2,63 % H.
gefunden 39,47 % C und 3,1 % H.

Hydurilsäure. In der ammoniakalischen Lösung erzeugt Salzsäure einen weissen pulvrigen Niederschlag; Eisenchlorid giebt in der wässrigen Lösung eine grüne Farbe, die beim Erhitzen in Roth übergeht. Mit Chlorbaryum und mit essigsaurem Blei erhält man weisse, pulvrige Niederschläge. Aus der Auflösung der Substanz in Kalilauge fällt Schwefelsäure ein Salz mit wechselndem Kaligehalt, welches nur

durch anhaltendes Waschen mit verdünnter Salzsäure von Kali befreit werden kann, wozu sehr viel Zeit gehört, da sich die Poren des Filters dabei verstopfen.

Mit essigsaurem Kupfer erhält man, jenachdem man heiß oder kalt fällt, ein schwarzes wasserfreies oder ein gelbrothes wasserhaltiges Salz. Das Verhalten dieses Körpers stimmt somit vollständig mit dem von Baeyer für die Hydurilsäure angegebenen Characteren überein.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. Hydurilsäure $C_8 H_6 N_4 O_6 + H_2 O$.

1. 0,2801 Grm. Substanz bei 130^0 getrocknet gaben 0,3887 CO_2 und 0,0680 $H_2 O$
2. 0,2933 - - - - - - - - - 0,4025 CO_2 und 0,0708 $H_2 O$
3. 0,2858 - - mit Natronkalk verbr. - 0,4270 Pt
4. 0,2836 - - - - - - - - - 0,6205 AgCl
5. 1,2176 - verloren bei 130^0 0,0825 $H_2 O$

		b e r e c h n e t		g e f u n d e n				
			1	2	3	4	5	
8C	96	37,79	37,8	37,4	.	.	.	
6H	6	2,36	2,65	2,5	.	.	.	
4N	56	22,04	.	.	21,1	21,3	.	
6O	96	
$H_2 O$	18	6,61	6,77	

II. Neutrales hydrilsaures Baryum, erhalten durch Fällung des neutralen hydrilsauren Ammoniaks mit Chlorbaryum $C_8 H_4 Ba N_4 O_6 + H_2 O$.

1. 0,2688 Grm. gaben bei 130_0 getrocknet 0,1523 $Ba SO_4$
2. 0,2087 - - mit Natronkalk verbr. 0,2015 Pt

b e r e c h n e t		g e f u n d e n	
	33,69 Ba		33,33 Ba
	13,7 N		13,66 N.

III. Saures hydrilsaures Ammoniak, erhalten durch Fällung des neutralen Salzes mit Essigsäure $C_8 H_5 (NH_4) N_4 O_6$.

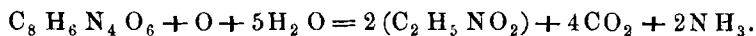
0,2559 Grm. Substanz gaben 0,3335 CO_2 und 0,0797 $H_2 O$

b e r e c h n e t		g e f u n d e n	
	35,42 C		35,5 C
	3,32 H		3,4 H.

Die direkte Entstehung der Hydurilsäure erklärt sich leicht, wenn man annimmt, daß die Harnsäure durch die Schwefelsäure zu Alloxan oxydirt wird; dieses geht bei der hohen Temperatur unter der reducirenden Wirkung der schwefligen Säure in Dialursäure über, welche dann ähnlich wie beim Erhitzen mit Glycerin in hydrilsaures Ammoniak zerfällt. Die Bildung des Alloxan als Zwischenproduct wird dadurch wahrscheinlich, daß beim Eindampfen der durch $Pb CO_3$ von

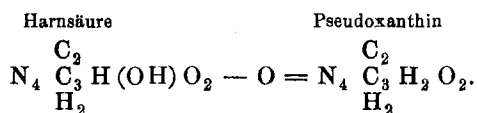
Schwefelsäure befreiten Lösung am Rande der Flüssigkeit stets eine rothe Färbung eintritt, wie wenn man eine Alloxanlösung verdunstet.

Die direkte Bildung von Glycocoll aus Harnsäure hat neuerdings Strecker beobachtet, als er Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur auf Harnsäure einwirken liess. Eine Analogie dafür findet sich in der Entstehung von Alanin aus Caffein, durch Kocben mit Barythydrat, die der Eine von uns beobachtete (Göttinger Zeitschrift für Chemie 1867). Die Bildung des Glycocolls aus Hydurilsäure, welche jedenfalls das Mittelglied bildet, geht wahrscheinlich nach folgender Gleichung vor sich:



Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenproduct Amidomalonsäure, welche dann beim Erhitzen, wie Baeyer beobachtete, unter Kohlensäureentwicklung in Glycocoll übergeht.

Der dem Xanthin ähnliche Körper unterscheidet sich dadurch von Xanthin, dass er weder mit Salzsäure, noch mit Salpetersäure krystallinische Verbindungen giebt. Die Bildung desselben erklärt sich, wenn man annimmt, dass durch die schweflige Säure bei der hohen Temperatur die Harnsäure reducirt wird, und zwar so, dass das Tartronyl, welches in derselben mit Dicyanamid verbunden ist, zu Malonyl verwandelt wird, so dass der neue Körper als ein Malonyldicyanamid aufzufassen ist; es steht also die Harnsäure zu dem neuen Körper, den wir Pseudoxanthin nennen wollen, in demselben Verhältniss, wie die Tartronsäure zur Malonsäure; dieser Körper ist demnach die wahre harnige Säure.



Für die nächste Sitzung (13. Juli) sind folgende Vorträge angekündigt:

- 1) A. Remelé: Ueber die Ursachen der Färbung verschiedener Ziegelsorten.
- 2) Podkoppiew: Kreatinin und Sarkosin in Verbindung mit Goldchlorid.