ses merkwürdigen Umstandes aufgefunden. Hr. Cahours hat gefunden, dass, während das Oel der Kartoffeln, welches ein Alkohol ist, vier Dampfvolumina einschliesst, der Kohlenwasserstoff nur zwei enthält; dieser ist daher noch einmal so dicht als in dem gewöhnlichen Alkohol (Weingeist). Wenn man nun fragt, weshalb der neue Kohlenwasserstoff nur zwei Dampfvolumina statt vier einschliesst, so ist die einzige Antwort, dass in demselben der Kohlenstoff in einem Bruchtheil des Atomes vorkommen würde. So hat man statt $\frac{C_{10} H_{20}}{4} = C_{2\frac{1}{2}} H_5$ hier $\frac{C_{10} H_{20}}{2} = C_5 H_{10}$. Andererseits würde der Kohlenwasserstoff aus dem Essiggeist geben $\frac{C_6 H_8}{4} = C_{1\frac{1}{2}} C_2$; während $\frac{C_6 H_8}{2}$ viel wahrscheinlicher ist. Ich nehme mir die Freiheit, Hrn. Kane auf diesen Punct aufmerksam zu machen.

XXXIX.

Ueber das Uroxin, ein neues Zersetzungsproduct der Harnsäure durch Salpetersäure.

V o n

J. FRITSCHE.

(*Bullet. scientif. de Petersb. V. IV. p. 81.*)

Wenn man einen Theil Harnsäure mit zwei Theilen Wasser anrührt, das Gemenge zum Kochen erhitzt, denselben unter fortwährendem Kochen so lange tropfenweise concentrirte Salpetersäure zusetzt, bis nur noch wenig Harnsäure ungelöst geblieben ist, und nun, nachdem man das Kochen noch eine kleine Weile fortgesetzt hat, filtrirt, so erhält man eine Flüssigkeit, aus welcher sich bei ruhigem Stehen Krystalle absetzen. Erhitzt man, wenn nach einigen Tagen die Menge der Krystalle nicht mehr zunimmt, die rückständige Flüssigkeit wieder bis zum Kochen, so bilden sich nach dem Erkalten von Neuem Krystalle, und auch durch ein nochmaliges Erhitzen erhielt ich eine neue Menge derselben. Demungeachtet ist aber die Gesamtmenge der gebildeten Krystalle nicht bedeutend und beträgt im günstigsten Falle 10 Procent vom Gewichte der Harnsäure; zuweilen erhielt ich, nach scheinbar gleichem Verfahren, gar keine Krystalle.

Dieselbe Substanz erhält man, wenn man statt der Harnsäure rohe Schlangensexcremente anwendet. Einen Theil dieser gepulverten Excremente rühre man in einem sehr geräumigen Gefässe mit zwei Theilen Wasser an, erhitze das Gemenge durch Kochen und setze nun allmählig, je nachdem es das im Anfange der Operation sehr bedeutende Schäumen und Steigen der Flüssigkeit zulässt, in kleinen Quantitäten concentrirte Salpetersäure zu. Es tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo bei neuem Zusatze von Salpetersäure keine Gasentwicklung mehr stattfindet, und nun hört man damit auf, unterhält aber das Kochen noch eine kleine Weile; die filtrirte Flüssigkeit setzt dann dieselben Krystalle ab wie die aus der reinen Harnsäure erhaltene, und wenn man nach beendigter Krystallisation die Mutterlauge mit dem auf dem Filter gebliebenen beträchtlichen Rückstande von Neuem einige Zeit kocht und wieder filtrirt, so erhält man auch aus ihr von Neuem Krystalle.

Diese Krystalle sind eine neue Substanz, welcher ich den Namen *Uroxin* gegeben habe, theils um dadurch ihre Entstehung aus Harnsäure durch Oxydation anzudeuten und theils weil sie mehr Sauerstoff als alle bekannten in dieses Gebiet gehörigen Substanzen enthält. Das Uroxin bildet im reinen Zustande farblose (rhomboëdrische?) Krystalle; sie sind luftbeständig und lassen sich in trockner Luft unverändert aufbewahren; in feuchter, ammoniakalische Dämpfe enthaltender, Luft aber nehmen sie sehr bald eine röthliche Färbung an, welche in einer durch Anziehen von Ammoniak auf ihrer Oberfläche bewirkten Bildung von *Purpuramid* *) ihren Grund hat. Längere Zeit ammoniakalische Dämpfe enthaltender Luft ausgesetzt, bekommen sie endlich vollkommen die schöne, glänzend goldgrüne Farbe des Purpuramids, die sich jedoch durch Abwaschen wieder wegnehmen lässt.

In kaltem Wasser ist das Uroxin sehr schwer löslich, leichter aber in heissem, und es lässt sich daher leicht durch Umkrystallisiren reinigen. Dieser Schwerlöslichkeit wegen sind aber die Krystalle sehr klein, oft sogar mikroskopisch, und nur

*) So nenne ich nach Poggendorff (Annal. B. XXXVII. p. 34.) das Prout'sche purpursaurer Ammoniak.

selten erhielt ich bei den kleinen Quantitäten, mit welchen ich arbeitete, einige von der Grösse einer Linie.

Die Auflösung des Uroxins in Wasser röthet das blaue Lackmuspapier und neutralisirt eine geringe Menge einer Basis; das Uroxin ist aber dennoch nicht als eine Säure zu betrachten; denn es verbindet sich nicht unzersetzt mit Basen und zeichnet sich überhaupt durch eine leichte Zersetzbarkeit aus. Durch blosses Kochen mit Wasser wird es schon zum Theil verändert, und zwar um so mehr, je unreiner es ist. Man muss sich daher beim Umkrystallisiren hüten, die Flüssigkeit zu stark zu erhitzen, und es ist am besten, die Temperatur nicht über $+50^{\circ}$ zu steigern. Aus der Mutterlange von der Umkrystallisation des unreinen Uroxins erhält man durch Abdampfen gewöhnlich kein Uroxin mehr und es zeigt dieselbe auch gewöhnlich die bald zu beschreibende Reaction mit salpetersaurem Silberoxyd nicht; auch eine Auflösung von reinem Uroxin liefert dasselbe nach gelindem Abdampfen zum Theil verändert. Lässt man ferner eine Auflösung dieses Körpers, selbst eine in der Kälte mit ausgekochtem destillirten Wasser bereitete, einige Zeit lang in verschlossenen Gefässen stehen, so findet man sie ihrer charakteristischen Eigenschaften gänzlich beraubt. Diese charakteristischen Eigenschaften bestehen in ihrem Verhalten gegen Aetzbaryt und salpetersaures Silberoxyd, welches ich jetzt beschreiben will.

Mit Barytwasser bildet die Auflösung des Uroxins einen voluminösen, dunkel violetten Niederschlag. Setzt man das Barytwasser tropfenweise der Auflösung des Uroxins zu, so erzeugen zwar die ersten Tropfen schon einen gefärbten Niederschlag, dieser verschwindet aber bald wieder und er ist erst nach dem Hinzufügen einer grösseren Menge von Barytwasser bleibend. Versucht man aber diesen Niederschlag auf dem Filter zu sammeln und auszuwaschen, so verschwindet er nach und nach, indem er sich grösstentheils im Waschwasser auflöst. Eben so verschwindet die blaue Farbe des Niederschlags, wenn man ihn mit der Flüssigkeit, in welcher er gebildet wurde, in eine grössere Menge Wasser giesst, und es bleibt davon nur ein weniger beträchtlicher, farbloser, ebenfalls flockiger Niederschlag übrig. In der Auflösung, aus welcher er entstand, erhält sich der blaue Niederschlag lange Zeit unverändert; kocht man sie

aber mit ihm, so verliert er seine Farbe fast gänzlich. Beim Kochen mit Aetzbaryt sowohl als mit Aetzkali findet eine geringe Ammoniakentwicklung statt.

Setzt man zu einer Auflösung von Uroxin eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht augenblicklich ein Niederschlag von dunkel schwarzblauer Farbe. Dieser Niederschlag lässt beim Glühen gegen 96 Procent reines Silber, die von ihm abfiltrirte Flüssigkeit ist nach dem Abdampfen syrupdick und aus ihr setzen sich bei längerem Stehen unter einer Glocke mit Schwefelsäure schöne, grosse, gelbliche Krystalle ab, welche kein Silber enthalten. Die genauere Untersuchung dieser schönen, höchst wahrscheinlich neuen Substanz sowohl als auch des mit ihr gleichzeitig gebildeten Silber-Niederschlags muss ich mir auf eine spätere Abhandlung vorbehalten, da mir gegenwärtig nicht Material genug zu ihrer weitem Verfolgung zu Gebote steht.

Mit einer Auflösung von neutralem essigsauren Bleioxyd versetzt, giebt die Auflösung des Uroxins einen voluminösen, flockigen, schmutzig weissen Niederschlag; filtrirt man diesen ab, erhitzt nun die abgelaufene Flüssigkeit und erhält sie einige Zeit im Kochen, so trübt sie sich anfänglich und lässt bald ein schweres krystallinisches Pulver fallen. Diese beiden Niederschläge enthalten nach dem Trocknen verschiedene Mengen von Bleioxyd, und zwar die voluminöse gegen 66 Procent, die pulverförmige aber gegen 86 Procent. In einem Versuche, welchen ich in der Absicht anstellte, zu ermitteln, ob die ganze Menge des Uroxins mit dem Bleioxyde verbunden niederfalle, erhielt ich von 0,106 Grm. Uroxin, dessen heiss bereitete Lösung ich unmittelbar mit essigsaurem Bleioxyd kochte, 0,285 Grm. Niederschlag, welcher in diesem Falle gegen 83 p. C. Bleioxyd enthält. Es waren also darin 0,236 Grm. Bleioxyd mit 0,049 einer organischen Substanz verbunden, und wenn auch diese Untersuchung auf grosse Genauigkeit keinen Anspruch machen soll, so erhellt doch daraus so viel, dass höchstens 50 p. C. von den Bestandtheilen des Uroxins in eine unlösliche Verbindung mit dem Bleioxyd eingegangen waren. Auch diese Bleiverbindungen habe ich bis jetzt aus Mangel an Material noch nicht genaueren Untersuchungen unterwerfen können.

Ich habe schon erwähnt, dass das Uroxin sich durch Aufnahme von Ammoniak in Purpuramid verwandelt. Um zu erfahren, ob dabei noch eine Absorption von Sauerstoff stattfindet, brachte ich Uroxin, mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, in ein getheiltes Rohr und sperrte darin eine bestimmte Menge atmosphärischer Luft durch Quecksilber ab. Das feuchte Uroxin war an den oberen Wänden des Rohrs hängen geblieben, und als ich nun einige Tropfen Ammoniak hineinbrachte, kam es nur allmählig mit Ammoniakdämpfen in Berührung, welche es nicht nur mit der Zeit purpurroth färbten, sondern auch das gebildete Purpuramid theilweise wieder zersetzten. Dabei hatte aber eine nicht unbedeutende Volumenverminderung stattgefunden, und es scheint daher ausser Zweifel zu sein, dass bei der Umwandlung des Uroxins in Purpuramid durch Ammoniak auch eine Sauerstoffabsorption stattfindet.

Die Analyse des Uroxins habe ich in dem vor dem Verbrennungssofen wesentliche Vortheile darbietenden Lampenapparate von Hess angestellt und dabei folgende Resultate erhalten.

Die Verbrennung mit Kupferoxyd ergab in verschiedenen Analysen folgende Mengen von Kohlensäure und Wasser:

		C	H
I.	0,150 Grm. gaben	0,167	0,042
II.	0,293 " "	0,329	0,082
III.	0,350 " "	0,382	0,094
IV.	0,327 " "	0,361	0,090
V.	0,2615 " "	0,392	0,073
VI.	0,408 " "	0,457	0,1105
VII.	0,401 " "	0,436	0,108.

Auf Kohlenstoff und Wasserstoff berechnet, beträgt diess in Procenten:

	C.	H.
I.	30,78	3,11
II.	31,04	3,11
III.	30,18	2,98
IV.	30,52	3,05
V.	30,88	3,10
VI.	30,97	3,01
VII.	30,06	2,97
Mittel:	30,63	3,04.

Die Analysen I—VI. sind in einem Strome von Sauerstoffgas angestellt und es fand bei ihnen eine zuweilen grössere, zu-

weilen geringere Bildung von Stickoxydgas statt, welche durch röthliche Dämpfe im Kaliapparate erkennbar war. Da nun die gebildete salpetrige Säure mit der Kohlensäure absorbirt wurde, so mussten dadurch die Mengen der Kohlensäure variiren. Die Analyse VII. ist eine mit aller Sorgfalt, nach Liebig, durch Mengung mit dem Kupferoxyde ausgeführte und giebt daher die Menge des Kohlenstoffes genauer an.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes mittelte ich zuerst die relativen Volumina von Kohlensäure und Stickstoff aus und erhielt dabei ein Verhältniss von 4 Kohlensäure auf 1 Stickstoff. Dann aber bestimmte ich in zwei genauen Versuchen die absolute Menge des Stickstoffes, wozu ich mich statt des von Liebig vorgeschlagenen kohlensauren Kupferoxydes eines mit einem Hahne versehenen Kohlensäureapparates bediente, dessen Einrichtung dem von Mohr angegebenen Wasserstoffapparate gleicht, nur dass alle innerhalb des Apparates befindlichen Theile von Glas sind: ein Apparat, welcher in Verbindung mit der Luftpumpe noch genauere Resultate zulässt als das Verfahren mit kohlensaurem Kupferoxyd.

0,331 Grm. Uroxin gaben 49,5 C.C. Stickstoff, welche, auf 0° und 0,76 Meter Barometerstand reducirt, 46,1 C.C. betrugten. Diese wiegen aber 0,0583234 und diess beträgt 17,62 p.C. Ein zweiter Versuch lieferte von 0,259 Grm. Uroxin 35,6 C.C. Stickstoff, welche 0,0451372 wiegen; diess beträgt 17,43 p.C.

Zieht man nun aus obigen Wasserstoff- und Stickstoffbestimmungen die Mittelzahl und nimmt die Kohlenstoffbestimmung von Analyse VII. als die richtigste an, so erhält man folgende Zusammensetzung für das Uroxin:

Kohlenstoff	30,06
Stickstoff	17,52
Wasserstoff	3,04
Sauerstoff	49,38
	<hr/>
	100,00.

Versucht man danach eine Formel aufzustellen, so findet man, dass

ganz nahe damit übereinstimmt, denn dieser Formel entspricht folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	30,15 C ₄
Stickstoff	17,46 N ₂
Wasserstoff	3,08 H ₅
Sauerstoff	49,31 O ₅
	<hr/>
	100,00.

Die relativen Atomverhältnisse stimmen also hinreichend genau mit der gefundenen Zusammensetzung überein, und man kann die obige einfache Formel, an deren Stelle man eben so gut ein Multiplum setzen könnte, wenigstens so lange als die richtige betrachten, bis sich aus dem genauern Studium der Zersetzungsproducte des Uroxins eine Controle dafür ergibt.

Hoffentlich geben die Analysen des Purpuramids, die ich bald zu wiederholen gedenke, und des neuen durch Behandlung mit salpetersaurem Silberoxyd entstehenden Körpers hierüber nähern Aufschluss.

Wenn ich mit der Publication dieser Abhandlung nicht bis zur Beendigung dieser Untersuchung wartete, so geschah diess nur, weil ich aus der in Poggendorff's Annalen enthaltenen Abhandlung von Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure ersah, dass auch sie über die Zersetzungsproducte der Harnsäure durch Salpetersäure arbeiten. Schon ehe diese Abhandlung mir zu Gesicht kam, war ich mit diesem Capitel beschäftigt, und es liegen mir jetzt bereits eine Menge anderer, im Verlauf meiner Arbeit erhaltenen Präparate vor, welche ich näher zu studiren und in einzelnen Abhandlungen bekannt zu machen nicht unterlassen werde. Ein Resultat nur erwähne ich vorläufig, dass nämlich die Oxurinsäure von Vauquelin gewiss nicht, wie Kodweiss beweisen will, eine Verbindung von Purpursäure und Oxalsäure ist; sie ist jedenfalls eine eigenthümliche Säure, und Kodweiss hat die gründliche Arbeit von Vauquelin viel zu wenig gewürdigt.

XL.

Ueber eine krystallisirte Verbindung der Harnsäure mit Schwefelsäure.

V o n

J. F R I T S C H E.

(*Bullet. scient. de Petersb. T. IV. p. 99.*)

Als ich zur Darstellung von Harnsäure Schlangensexcremente in erhitzter concentrirter Schwefelsäure aufgelöst hatte,