Ueber die Alloxansäure ; von G. Staedeler.

Zur Gewinnung von Alloxantin aus den Mütterlaugen, welche man bei der Darstellung von Alloxan mittelst Salpetersäure erhält, empfiehlt Schlieper*), die freie Säure vor Anwendung von Schwefelwasserstoff durch Kreide abzustumpfen, um einer oxydirenden Einwirkung vorzubeugen. Bei hinreichender Vorsicht ist dieß Verfahren gewiß ganz zweckmäfsig; wird dagegen die Salpetersäure vollständig mit Kreide gesättigt, so entsteht gleichzeitig zweifach-kohlensaurer Kalk, der das Alloxan rasch in Alloxansäure verwandelt.

Man kann dieses Verhalten des zweifach-kohlensauren Kalkes mit Vortheil zur Darstellung der Alloxansäure anwenden. Sättigt man die verdünnte saure Mutterlauge mit überschüssiger Kreide, so scheidet sich alsbald zweifach-alloxansaurer Kalk theils auf der Oberfläche der Flüssigkeit, theils als Niederschlag in wohl ausgebildeten Krystallen oder krystallinischen Krusten ab, von denen die beigemengte Kreide leicht durch Schlämmen getrennt werden kann. Es ist zweckmäfsig, einen bedeutenden Ueberschufs von Kreide anzuwenden und häufig umzurühren, die Bildung und Abscheidung des Salzes ist dann bald beendigt. Zur Reinigung werden die beim Schlämmen zurückbleibenden schweren Krystalle in Wasser bei nicht völliger Siedehitze gelöst und die heifse Lösung filtrirt; während des Erkaltsens scheidet sich der alloxansaurer Kalk in weissen Krusten ab.

Ausgezeichnet schöne Krystalle findet man häufig in dem Schaum, der sich beim Sättigen der Alloxan-Mutterlauge mit Kreide bildet. Es sind glasglänzende, vollkommen durchsich-

*) Diese Ann. LV, 259.

tige, schiefe sechsseitige Säulen, bei denen indeß gewöhnlich zwei Flächen so wenig hervortreten, daß die Krystalle spitzen Rhomboëdern ähnlich sehen. An trockener Luft verlieren sie alsbald einen Theil ihres Krystallwassers, werden milchweiß und entziehen sich dadurch der Messung.

Der zweifach alloxansäure Kalk besteht nach Schlieper*)

aus: $\begin{matrix} \text{CaO} \\ \text{HO} \end{matrix} \left\{ \text{C}_8\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_8 + 5 \text{ aq.}, \text{ er soll sowohl bei gewöhn-}$

licher Temperatur über Schwefelsäure, als auch bei 100° alles Krystallwasser verlieren, und es schien daher durch eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes die Identität der von mir erhaltenen Krystalle mit dem auf gewöhnliche Weise bereiteten alloxansäuren Salz am einfachsten nachweisbar zu sein. Meine Wasserbestimmungen wichen aber wesentlich von Schlieper's Bestimmungen ab und ich sah mich deshalb genöthigt, eine vollständige Analyse des Salzes zu machen.

Lufttrockene, vollkommen durchsichtige Krystalle verloren über Schwefelsäure im Mittel von drei Bestimmungen 4,25 pC. Wasser, und wurden dadurch milchweiß und undurchsichtig.

Das milchweifse Salz verlor ferner bei 100° im Mittel von zwei Bestimmungen 19,7 pC. Wasser.

0,5815 Grm. des milchweißen Salzes gaben 0,4505 Grm. Kohlensäure und 0,19 Grm. Wasser.

0,6985 Grm. desselben Salzes gaben 1,415 Grm. Ammonium-Platinchlorid.

0,3205 Grm. gaben 0,098 schwefelsäuren Kalk.

Diesen Bestimmungen zufolge besteht das milchweifse, über Schwefelsäure getrocknete Salz aus :

*) Diese Ann. LV, 277.

		berechnet :		
1 Aeq.	Kalk	28	12,50	12,59
8 „	Kohlenstoff	48	21,43	21,12
8 „	Wasserstoff	8	3,57	3,63
2 „	Stickstoff	28	12,50	12,72
14 „	Sauerstoff	112	50,00	49,94
		224	100,00	100,00.

Es berechnet sich aus dieser Zusammensetzung dieselbe Formel, welche Schlieper für das lufttrockene Salz aufgestellt hat. 5 Aeq. Krystallwasser betragen 20 pC., gefunden wurden 19,7 pC.

Das farblose trockene Salz enthält 1 Aeq. Wasser mehr :

es verliert dasselbe schon über Schwefelsäure vollständig. Der Rechnung zufolge müßte der Verlust 3,86 pC. betragen, gefunden wurden 4,25 pC. — Schiefst der zweifach-alloxansaure Kalk aus der warm gesättigten wässerigen Lösung an, so ist das Salz nicht völlig durchsichtig, der Krystallwassergehalt beträgt dann zwischen 5 und 6 Aeq.; solche Krystalle verlieren über Schwefelsäure 2 bis 3 pC. Wasser.

Aus dem Kalksalz läßt sich mit Leichtigkeit die freie Alloxansäure gewinnen. Man fällt die mit Ammoniak übersättigte concentrirte Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, erwärmt, und scheidet den kohlensauren Kalk durch Filtration. (In der Kälte gelingt die Abscheidung des kohlensauren Kalkes nicht vollständig.) Die filtrirte Lösung des Ammoniaksalzes wird zur Verdunstung von freiem Ammoniak einige Zeit über Schwefelsäure gestellt, dann mit essigsäurem Bleioxyd gefällt und der Niederschlag gewaschen. Das Bleisalz ist frei von Ammoniak; es wird noch feucht in Weingeist suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die weingeistige Alloxansäurelösung in gelinder Wärme verdunstet.

Die Alloxansäure bleibt als farblose zähe Masse von stark saurem Geschmack zurück, die allmählig krystallinisch erstarrt. Schlieper ist der Ansicht, daß der amorphe Zustand der Säure durch zu hohe Temperatur während des Abdampfens der Lösung herbeigeführt werde; ich erhielt sie indess auch dann zuerst amorph, wenn ich die weingeistige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure verdunsten liefs.

Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen; nach Ville.*)

Zur Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren Salzen verwandelt Ville die Salpetersäure in Stickoxyd, und letzteres in Ammoniak, dessen Menge ermittelt wird. Die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd wird durch Kochen der Lösung des salpetersauren Salzes mit Eisenchlorür und freier Salzsäure bewirkt.

Die Umwandlung des Stickoxyds zu Ammoniak kann bewirkt werden, indem man ersteres mit überschüssigem Wasserstoff gemischt über Platinschwamm leitet, der fast bis zum Glühen erhitzt ist ($\text{NO}_2 + 5 \text{H} = \text{NH}_3 + 2 \text{HO}$), welches Verfahren vollständige Umwandlung zu Ammoniak indessen nur dann giebt, wenn sehr wenig Stickoxydgas vorhanden ist, d. h. nur eine sehr kleine Menge salpetersaures Salz angewendet wurde. Für grössere Mengen erhält man genaue Resultate, wenn man das Stickoxyd mit überschüssigem Schwefelwasserstoff gemischt über fast rothglühenden Natron-Kalk leitet.

*) Compt. rend. XLI, 939 u. 987.