läßt sich nicht entscheiden. Vielleicht ist darin ein Grund zu finden, daß das Chlor in seinen Wirkungen energischer ist, als das schwächere Cyan und Brom. Die Umsetzungen des Knallquecksilbers, so wie sein ganzes Verhalten zu anderen Substanzen lassen sich einfach und gut erklären, wenn wir die von Kekulé aufgestellte Constitution zu Grunde legen. Nach allen Erfahrungen lassen sich nach dieser Theorie die Metamorphosen desselben am einfachsten erklären. Wir müssen deshalb dieser Theorie unbedingt den Vorzug geben, sie als so lange richtig anerkennen, bis vielleicht im Laufe der Zeit weitere Arbeiten solche corrigiren, oder was wahrscheinlicher ist, sie mehr bestätigen und befestigen werden.

Schweidnitz im Juni 1860.

VII. *Freiwillige Zersetzung des Alloxan; von W. Heintz.*

Schon Gregory beobachtete, daß krystallisirtes Alloxan, welches 2 bis 3 Jahre in einer Flasche aufbewahrt worden war, im Sommer theilweise in eine Flüssigkeit und in Krystalle verwandelt war, die nicht mehr die Eigenschaften des Alloxan besaßen. Eine ähnliche Veränderung habe auch ich an Alloxan beobachtet, welches ich etwa vor 12 Jahren selbst dargestellt hatte. Mit demselben konnte ich dessenungeachtet noch die Reactionen des Alloxan in meiner Vorlesung zeigen. Namentlich wurde die Lösung in Wasser auf Zusatz von Eisenvitriol noch tiefblau gefärbt, wenigstens wenn noch einige Tropfen verdünnten Ammoniaks hinzugefügt wurden. Es war also noch Alloxan vorhanden. Aber es mußte sich eine Säure gebildet haben, denn sonst hätte die blaue Färbung auch ohne Ammoniakzusatz entstehen müssen. Ich vernuthete daher schon damals,

als ich diese Beobachtung machte, daß das Alloxan die von Gregory beobachtete Veränderung erlitten habe. Zur näheren Untersuchung aber war die Menge desselben zu gering, um so mehr als der Versuch lehrte, daß noch viel Alloxan unzersetzt war.

In diesem Sommer fiel mir eine Flasche mit Alloxan in die Hände, von der ich mich nun erinnere, daß sie, als ich meine hiesige Stellung eingenommen hatte, geprüft und als wahrscheinlich falsch signirt bei Seite gesetzt worden war. Als ich mit diesem Alloxan, welches von meinem Vorgänger Marchand dargestellt worden war, das also 15 bis 20 Jahre alt seyn mochte, die Reactionsversuche anstellen wollte, fand sich, daß gar kein Alloxan darin vorhanden war. Namentlich wurde seine Lösung durch Eisenvitriollösung selbst nach Zusatz von Ammoniak nicht blau. Es entstand dadurch vielmehr ein rothbrauner, wie Eisenoxydhydrat erscheinender Niederschlag. Beim Vergleich zeigte sich aber, daß diese Substanz mit dem von mir dargestellten veränderten Alloxan große Aehnlichkeit hatte. Da die Menge desselben ziemlich bedeutend war und deswegen, weil die Zersetzung bis zu gänzlicher Zerstörung des Alloxan vorgeschritten war, die Untersuchung gesichert erschien, so unternahm ich es, diese interessante Veränderung des Alloxan näher zu studiren.

Die Reactionen der zersetzten Alloxanmasse waren folgende. Wie schon erwähnt, gab Eisenvitriol mit der Auflösung keine blaue, sondern eine gelbe Färbung, selbst auf Zusatz von Ammoniak wurde die Flüssigkeit nicht blau, vielmehr wurde ein rothbrauner Niederschlag erzeugt. Silberlösung wurde dadurch nicht reducirt. Die warme Lösung färbte sich durch Ammoniak nicht purpurroth; sie blieb vielmehr ungefärbt. Barythydrat gab schon in der Kälte einen weißen Niederschlag. Die Flüssigkeit erhielt dadurch und auch durch Zusatz von Kalihydrat den Geruch nach Ammoniak. Beim Erhitzen blieb keine Asche zurück. Chlorcalcium trübte die Lösung und der Niederschlag löste sich in Essigsäure nicht wieder auf, hatte über-

haupt alle Eigenschaften des oxalsauren Kalks. Namentlich wurde die quadratoctaëdrische Form desselben unter dem Mikroskop deutlich beobachtet. Hieraus folgt die Gegenwart der Oxalsäure und die Abwesenheit des Alloxans und Alloxantins.

Als nun die ganze Menge der Substanz in kochendes Wasser gebracht wurde, löste sie sich nicht ganz auf. Die Menge des ungelösten Körpers war indessen nur gering, so daß nur einige Reactionsversuche damit angestellt werden konnten. Die kochende Lösung setzte beim Erkalten kleine Krystallchen ab, die das Aussehen mancher Harnsäureformen hatten. Meist bildeten sie gestreckte sechsseitige Tafeln. Anfangs glaubte ich, sie möchten wirklich aus Harnsäure bestehen, und noch von der Darstellung des Alloxans herühren. Allein sie lösten sich ohne Brausen in Salpetersäure und die abgedunstete Lösung gab auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak keine Murexidreaction, was auch nicht der Fall war, als die Substanz selbst ohne vorherige Erhitzung mit Salpetersäure mit Ammoniak behandelt wurde, und als sie in siedendem Wasser vertheilt und darauf ein Minimum Quecksilberoxyd hinzugesetzt wurde. Die Substanz bestand daher weder aus Alloxantin, Dialuramid, noch aus Uramil. Die Lösung in Ammoniak wurde beim Kochen trübe und färbte sich schmutzig graugrün. Kalihydrat löste die Substanz unter Ammoniakentwicklung und auf Zusatz von Salzsäure fielen mikroskopische Krystallchen nieder, die theils aus concentrisch gruppirten Nadeln, theils aus flachen prismatischen Krystallen bestanden.

In kochender verdünnter Salzsäure löste sich die Substanz nicht wesentlich mehr auf als im Wasser. Da ich später oxalursaures Ammoniak in der Masse fand, so glaubte ich, sie möchte die reine Oxalursäure seyn. Ein Versuch sie durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Harnstoff zu zerlegen, gelang jedoch nicht. Die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium keine Trübung und die nach einiger Zeit entstandene löste sich in Essigsäure vollkommen wieder auf.

Schlieper's Allitursäure konnte diese Substanz auch nicht seyn, denn erstens war sie in kochendem Wasser weit weniger löslich, als jene, und dann löste sie sich zwar in warmer concentrirter Schwefelsäure scheinbar ohne Zersetzung, jedenfalls ohne Gasentwicklung und Färbung auf, wurde aber durch Wasser erst nach langer Zeit und nur zum Theil wieder gefällt. Die ausgeschiedene Substanz bildete sehr deutliche kleine Krystalle, die bedeutend farbenzerstreuend auf das Licht wirkten.

Auch Schlieper's Hydurilsäure konnte dieser Körper nicht seyn, denn dann müßte sie in Form des Ammoniaksalzes darin enthalten seyn und dieses ist viel leichter in Wasser löslich, als die fragliche Substanz.

Die Leucotursäure, welche Schlieper unter den Zersetzungsproducten der Alloxansäure gefunden hat, geht wie diese Substanz durch Säuren nicht in Oxalsäure über, wohl aber durch heiße Kalilösung. Es gelang mir in der That auf diese Weise aus einer Probe der fraglichen Substanz Oxalsäure zu erzeugen. In der essigsauren Lösung entstand ein Niederschlag auf Zusatz eines Kalksalzes, der unter dem Mikroskope vollkommen die Form des oxalsauren Kalks zeigte. Allein Schlieper führt an, daß das Ammoniaksalz der Leucotursäure durch Silberlösung weiß gefällt, daß aber der Niederschlag von selbst schnell kaffeebraun werde. Durch Kochen des Silberniederschlags soll dann ohne Gasentwicklung metallisches Silber ausgeschieden werden. Die mir vorliegende Substanz gab aber mit Silberlösung einen weißen Niederschlag, der sich weder von selbst, noch im Kochen veränderte und selbst aus der ammoniakalischen Lösung durch Kochen nur gelblich weiß gefärbt wieder ausgeschieden werden konnte.

Hiernach stimmen die Eigenschaften dieser Substanz mit keinem bekannten Derivate der Harnsäure überein. Am nächsten kommen sie noch denen des Allantoins, allein dieses ist doch weit leichter löslich in Wasser, und seine Bildung aus dem auf 8 Atome Kohlenstoff nur 2 Atome Stickstoff enthaltenden Alloxan würde nicht wohl verständlich seyn,

da es auf eben so viel Atome Kohlenstoff 4 Atome Stickstoff enthält. Ich muß daher, da das Material durch diese Versuche gänzlich verbraucht war, die Natur des schwer löslichen Körpers unentschieden lassen.

Die Lösung, welche von diesem unlöslichen Theile getrennt war, wurde mit Kalkmilch schwach übersättigt, mit Kohlensäure neutralisirt und dann filtrirt. Der Niederschlag bestand nach dem Auswaschen nur aus oxalsaurem Kalk, aus welchem durch Schwefelsäure eine bedeutende Menge Oxalsäurehydrat dargestellt werden konnte.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, wobei sich ein Geruch nach Ammoniak zeigte, der zugleich an Harn erinnerte. Nach starker Concentration setzte sich ein kugelig geformter Absatz ab, der braun von Farbe war und keine feuerbeständigen Bestandtheile enthielt. Die Flüssigkeit war frei von Kalk. Durch weiteres Abdampfen derselben wurde noch mehr jener kugeligen Substanz erhalten. Endlich blieb eine krystallinische Masse zurück, die zumeist aus Harnstoff bestand, wie eine Probe mit Salpetersäure lehrte. Deshalb ward der Rückstand in Alkohol gelöst, wobei noch etwas der aus Wasser in kugelig geformten Krystalldrusen anschießenden Substanz ungelöst blieb. Die Menge des salpetersauren Harnstoffs, welche aus dem Rückstande, der bei der Verdampfung der Alkohollösung blieb, durch Salpetersäure abgeschieden werden konnte, war so groß, daß die Quantitäten der übrigen Substanzen dagegen bedeutend zurückstanden.

Es waren nun noch die kugeligen Krystallgruppen zu untersuchen. Sie entwickelten auf Zusatz von Kalihydrat sofort Ammoniak und gaben in warmer wässeriger Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag. Ebenso erfolgten auf Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium nach einiger Zeit deutlich krystallisirte Niederschläge. Auch essigsäures Bleioxyd veranlaßte nach einiger Zeit einen weißen, pulverigen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht in Essigsäure auflöste. Silberlösung erzeugte ebenfalls einen weißen Niederschlag, der in der Wärme sich löste

und beim Erkalten in Form weißer, seidenglänzender Nadeln wieder entstand.

Diese Reactionen deuten darauf hin, daß diese Substanz oxalursäures Ammoniak war. Dann mußte sie durch Säure leicht in Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff übergehen. Als der oben erwähnte Barytniederschlag in heißem Wasser gelöst und Chlorcalcium hinzugesetzt wurde, entstand kein Niederschlag, selbst nicht auf Zusatz von Ammoniak. Oxalsäure war also nicht vorhanden. Als nun aber die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und einige Zeit gekocht worden war, entstand auf Zusatz von Ammoniak eine Trübung, die durch Essigsäure nicht verschwand, also aus oxalsaurem Kalk bestand. In der That entstanden in der salzsauren Lösung dieses Niederschlages auf Zusatz von essigsaurem Natron kleine mikroskopische Krystallchen von quadratoctädrischer Form mit kurzer Hauptaxe. Als eine Probe der kugeligen Substanz selbst in Salzsäure gelöst und die Lösung gekocht wurde, setzten sich beim Verdunsten große Krystalle von Oxalsäure ab. In der davon getrennten Mutterlauge wurde neben einer Spur Oxalsäure nur Chlorammonium beobachtet. Der gleichzeitig gebildete Harnstoff hatte sich ohne Zweifel beim Abdampfen der salzsauren Lösung in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Um schließlich den vollständigen Beweis zu liefern, daß diese Substanz wirklich oxalursäures Ammoniak sey, habe ich sie der Analyse unterworfen. Zu dem Ende krystallisirte ich sie mehrfach unter Anwendung von Thierkohle aus der wässerigen Lösung um, wobei die Farbe der Krystalle immer heller wurde, aber nicht weiß. Sie blieben schließlich blaß fleischroth. Gleichzeitig änderte sich ihre Form. Während sie anfänglich in kugelig gruppirten Drusen angeschossen waren, bildeten sie nun seidenglänzende, sternförmig gruppirte oder auch einzelne Nadeln oder Blättchen.

Bei der Analyse dieser Krystalle erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2124 Grm. derselben lieferten 0,1866 Grm. Kohlensäure und 0,0950 Grm. Wasser, entsprechend 0,05089

Grm. oder 23,96 Proc. Kohlenstoff und 0,01056 Grm. oder 4,97 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2392 Grm. derselben lieferten 0,2120 Grm. Kohlensäure und 0,1056 Grm. Wasser, d. h. 0,05787 Grm. oder 24,17 Proc. Kohlenstoff und 0,01173 Grm. oder 4,90 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	23,96	24,17	24,16	6 C
Wasserstoff	4,97	4,90	4,70	7 H
Stickstoff	—	—	28,19	3 N
Sauerstoff	—	—	42,95	8 O
			<u>100.</u>	

Bei solcher Uebereinstimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit der Theorie schien mir, da schon die Reactionen allein entscheidend genug hätten seyn können, eine Stickstoffbestimmung überflüssig.

Was nun die Bildungsweise der Körper, die in dem zersetzten Alloxan aufgefunden sind, anlangt, so möchte eine Spaltung desselben ohne andere Zersetzungsweisen nicht angenommen werden dürfen. Denn wie man auch die drei hauptsächlich gebildeten Körper zusammentreten lassen mag, immer ist, wenn die übrigen Elemente den Verhältnissen im Alloxan entsprechen, die Menge des Sauerstoffs zu groß. Man könnte vielleicht annehmen, daß zwei Atome Alloxan in ein Atom Oxalursäure, ein Atom Harnstoff und zwei Atome Oxalsäure zerlegt werden, wobei zwei Atome Sauerstoff aufgenommen werden müssen. Denn

Allein denn müßte die Hälfte des Harnstoffs in kohlen-saures Ammoniak umgewandelt worden seyn, weil die Oxalursäure in Form des Ammoniaksalzes in dem zersetzten Alloxan enthalten war. Dann konnte die Menge des Harnstoffs darin nur sehr gering seyn. Das Gegentheil war je-

doch der Fall. Gerade der Harnstoff bildete die Hauptmasse in dem zersetzten Alloxan. Darum bleibt wohl nur die Annahme übrig, daß eine viel stärkere langsame Oxydation stattgefunden hatte, daß vielleicht geradezu ein Theil des Alloxans unter dem Einfluß von vier Atomen Sauerstoff in ein Atom Harnstoff und sechs Atome Kohlensäure nach der Gleichung $C^s H^4 N^2 O^{10} + 4 O = 6 CO^2 + C^2 H^4 N^2 O^2$ zerlegt worden war, während ein anderer Theil die durch die obige Gleichung dargestellte Zersetzung erlitten hatte.

VIII. *Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Salze der Leichtmetalle;
von Dr. Alfred Winkler.*

(Ausgeführt im Laboratorium der königl. Realschule.)

Das PH_3 gas wird je nach seiner Darstellungsweise als ein entzündliches oder nicht-entzündliches Gas erhalten; ersteres wurde von Gengembre, letzteres von H. Davy entdeckt.

Während besonders Dumas ¹⁾ und H. Rose ²⁾ dasselbe zum Gegenstand specieller und umfangreicher Untersuchungen machten, ermittelte H. Rose zuerst den eigentlich chemischen Charakter desselben, indem er es als eine dem NH^3 analoge Verbindung betrachtete, worin sich Phosphor gleichsam an der Stelle des Stickstoffs befindet, welche Ansicht durch die neuerdings entdeckten Phosphorbasen auf das schönste bestätigt worden.

Bei Gelegenheit, wo ich, angeregt durch die von Paul Thenard dieserhalb veröffentlichten Versuche, das Ver-

1) *Annal. de Chim. et de Phys.* T. XXXI, p. 113.

2) *Pogg. Annal.* Bd. 24, S. 138.