

Ueber die Einwirkung von Jodlösungen und alkalischer Permanganatlösung auf Harnsäure.

Von

Dr. Adolf Jolles,

Docent am k. k. Technologischen Gewerbemuseum in Wien.

(Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. Max und Dr. Adolf Jolles in Wien.)

(Der Redaction zugegangen am 19. Januar 1900.)

I.

Ueber die Einwirkung von Jodlösungen auf Harnsäure.

Nach J. Kreidl¹⁾ lassen sich die kleinsten Mengen Harnsäure in der Weise bestimmen, dass man zu der mit einem mässigen Ueberschuss von Normalkali versetzten Harnsäurelösung soviel $\frac{1}{30}$ N-Jodlösung in Jodkalium zufügt, bis die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt erscheint. Nach dreiviertelstündigem Stehen übersäuert man schwach mit Salzsäure und titirt das überschüssige Jod mit Thiosulfat in bekannter Weise zurück. Kreidl constatirte bei seinen diesbezüglichen Versuchen die auffällige Thatsache, dass bei kürzerer Einwirkung der Jodlösung auf das Molekül Harnsäure mehr Jod verbraucht wird, als bei längerer Einwirkung, und er führte diese Erscheinung auf ein eigenthümliches Verhalten des Harnsäuremoleküls zurück.

Ich habe nun diese Kreidl'schen Versuche mit reinen Harnsäurelösungen wiederholt. Zu diesem Zwecke wurde käufliche, durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Fällen durch Wasser gereinigte Harnsäure in einer etwa

1) Monatshefte für Chemie, Bd. 14, S. 109, 1893.

Normalnatronlauge gelöst, und die Einwirkung der Jodlösung auf Harnsäure unter mannigfachen Verhältnissen festzustellen versucht. Meine Versuche ergaben zunächst, dass die von Kreidl constatirte auffällige Thatsache, dass bei kürzerer Einwirkung der Jodlösung auf das Molekül Harnsäure mehr Jod verbraucht wird, als bei längerer Einwirkung, durchaus nicht auf ein eigenthümliches Verhalten des Harnsäuremoleküls zurückzuführen ist, sondern einfach ihren Grund darin hat, dass das Jodkalium der Jodlösung durch die Harnsäure unter Jodabscheidung zersetzt wird. Die Richtigkeit dieser Annahme geht daraus hervor, dass nach Zusatz von Jodkalium zu einer alkalischen Harnsäurelösung sich nach etwa einstündigem Stehen Jod ausscheidet, welches durch Stärke nachgewiesen werden kann. Auf Grund dieser Thatsache erklärt sich der Reactionsverlauf folgendermassen: Beim Einfließen der Jodlösung in die Harnsäurelösung wird eine gewisse Menge Jod verbraucht, die man durch sofortige Titration des Ueberschusses bestimmen kann. Lässt man die Flüssigkeit hingegen länger stehen, so scheidet sich in Folge der Wechselwirkung des harnsauren Alkalis und des Jodkaliums Jod aus; da dieses Jod ebenfalls zurücktitrirt werden muss, also mehr Natriumthiosulfat erforderlich ist, so ergibt sich ein scheinbarer Minderverbrauch an Jod.

a) Einwirkung von Jodjodkaliumlösung auf Harnsäure.

Versuch I. 25 ccm. einer alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0,011701 g Harnsäure, wurden mit 50 ccm. destillirten Wassers und 20 ccm. Jodjodkaliumlösung versetzt, nach 5 Minuten mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung zurücktitrirt.

Titer der Jodjodkaliumlösung: 20 ccm. = 7,78 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. 1 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,012525 g Jod.

Beim Zurücktitriren wurden verbraucht 6,53 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, somit wurden 1,25 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung resp. die dieser Lösung entsprechende Jodmenge = 0,0156563 g Jod auf 25 ccm. Harnsäurelösung verbraucht. Demzufolge erfordern 100 g Harnsäure 133,8 g Jod, d. h. zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind nach 5 Minuten langer Einwirkung 133,8 g Jod erforderlich.

Versuch II. 25 ccm. einer alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0,011701 g Harnsäure, wurden mit 50 ccm. destillirten Wassers

und 20 ccm. Jodjodkaliumlösung versetzt, nach $\frac{3}{4}$ Stunden mit Schwefelsäure angesäuert und mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitriert.

Titer der Jodjodkaliumlösung: 20 ccm. = 7.78 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. 1 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,012525 g Jod.

Beim Zurücktitriren wurden verbraucht 6,73 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung; somit wurden 1,05 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung resp. die dieser Lösung entsprechende Menge von 0,0131513 g Jod auf 25 ccm. der Harnsäurelösung verbraucht. Demzufolge erfordern 100 g Harnsäure 112,3 g Jod, d. h. zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind nach 1 $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung 112,3 g Jod erforderlich.

Versuch III. Der Versuch II mit 50 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0,023402 g Harnsäure wiederholt, ergab folgendes Resultat:

0,023402 g Harnsäure erfordern 0,0263031 g Jod, folglich sind zur Veränderung von 100 g Harnsäure nach $\frac{3}{4}$ stündiger Einwirkung 112,4 g Jod erforderlich.

Versuch IV. Von einer frisch hergestellten alkalischen Harnsäurelösung wurden 50 ccm., entsprechend 0,021892 g Harnsäure mit 50 ccm. destillirten Wassers und 47 ccm. Jodjodkaliumlösung versetzt und nach 3 Minuten mit Schwefelsäure angesäuert und zurücktitriert.

Verbraucht 8 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. 47 ccm. Jodjodkaliumlösung = 10,5 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, somit verbraucht 2,5 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,031908 g Jod.

Zur Veränderung von 10 g Harnsäure sind nach Einwirkung von 3 Minuten 145,75 g Jod erforderlich.

Versuch V. 50 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung = 0,021892 g Harnsäure wurden mit 50 ccm. destillirten Wassers und 41,93 ccm. Jodjodkaliumlösung versetzt. Nach 18 stündiger Einwirkung wurde mit Schwefelsäure angesäuert und der Ueberschuss an Jod mit unterschwefligsaurem Natron zurücktitriert.

Verbraucht 7,20 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. 41,93 ccm. Jodjodkaliumlösung entsprachen 9,36 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, somit verbraucht 2,59 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,0275588 g Jod.

Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind nach 18 stündiger Einwirkung 125,89 g Jod erforderlich.

Erwähnenswerth ist, dass in solchen Fällen, wo schon nach kurzer Einwirkung der Jodjodkaliumlösung auf eine alkalische Harnsäurelösung der Jodüberschuss zurücktitriert wird, das Ende der Titration verhältnissmässig schwer zu erkennen ist, indem in dem Momente, wo die Titration beendet ist, ein Nachdunkeln der Flüssigkeit in Folge Freiwerdens von Jod eintritt.

Die angegebenen Versuche bestätigen die Beobachtung Kreidl's, dass bei kürzerer Einwirkung der Jodlösung mehr Jod zur Veränderung der Harnsäure verbraucht wird, als bei längerer Einwirkung, nur ist diese Erscheinung nicht auf das eigenthümliche Verhalten des Harnsäuremoleküls, sondern nur auf die bereits angegebenen secundären Reactionen zurückzuführen.

Die Versuche bestätigen ferner die Angabe Kreidl's, dass bei genauer Einhaltung der Einwirkungsdauer von $\frac{3}{4}$ Stunde die zur Veränderung der Harnsäure nothwendige Jodmenge in proportionellem Verhältnisse zu der verwendeten Harnsäuremenge steht. Nichtsdestoweniger kann diese Methode zur Bestimmung der Harnsäure im Harne für die Zwecke der Praxis nicht ernstlich weiter in Betracht kommen.

b) Einwirkung von Hübl'schen Jodlösungen in verschiedener Concentration auf Harnsäure.

Die nachfolgenden Versuchsreihen hatten zum Zwecke, das Verhalten der Harnsäure gegenüber Hübl'schen Jodlösungen festzustellen, nachdem bekanntlich die Hübl'sche Jodlösung sich vielfach als sehr reactionsfähig erwiesen hat und daher anzunehmen war, dass deren Einwirkung eine tiefer greifende Veränderung der Harnsäure zur Folge haben könnte.

I. Versuche mit sehr verdünnten Hübl'schen Jodlösungen.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Eine gemessene Menge einer alkalischen Harnsäurelösung von bestimmtem Gehalte wurde mit 50 ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) angesäuert, dann 50 ccm. 96 % iger Alkohol¹⁾, hierauf bestimmte Mengen Hübl'scher Jodlösungen hinzugefügt und öfters geschüttelt. Nach verschiedener Zeitdauer der Einwirkung wurde das überschüssige Jod in bekannter Weise mit Natriumthiosulfatlösung nach vorangegangennem Zusatze von Jodkalium (1 : 10) und Stärke zurücktitirt.

1) Der Alkoholzusatz ist erforderlich, um das Jod aus der Hübl'schen Jodlösung in Lösung zu erhalten, da sich sonst, in Folge der Verdünnung, die die Hübl'sche Jodlösung erleidet, Jod ausscheidet.

Versuch I. Titer: 1 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,002505 g Jod.
Zu 25 ccm. einer alkalischen Harnsäurelösung = 0,011701 g Harnsäure
wurden hinzugefügt

20 ccm. Hübl'sche Jodlösung = 11,72 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
nach halbstündiger Einwirkung

zurücktitirt 6,07 » » »

Die Differenz von 5,65 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, resp.
die dieser Lösung entsprechende Jodmenge von 0,0141153 g Jod wurde
zur Veränderung der Harnsäure verbraucht; somit resultirt für 100 g
Harnsäure ein Verbrauch von 120,9 g Jod.

Versuch II. Titer: 1 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,002505 g Jod.
Zu 25 ccm. einer alkalischen Harnsäurelösung = 0,011701 g Harnsäure
wurden hinzugefügt

20 ccm. Hübl'sche Jodlösung = 11,72 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung
nach 2ständiger Einwirkung

zurücktitirt 5,45 » » »

Die Differenz von 6,27 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, resp.
die dieser Lösung entsprechende Jodmenge von 0,015706 g Jod wurde
zur Veränderung der Harnsäure verbraucht; auf 100 g Harnsäure
umgerechnet, resultirt ein Verbrauch von 134,2 g Jod.

Versuch III. Nach 3ständiger Einwirkung wurden für 100 g
Harnsäure 141,68 g Jod verbraucht.

Versuch IV. Nach 17ständiger Einwirkung wurden für 100 g
Harnsäure 141,68 g Jod verbraucht.

Versuch V. Nach 22ständiger Einwirkung wurden für 100 g
Harnsäure 144,84 g Jod verbraucht.

Versuch VI. Nach 24ständiger Einwirkung wurden für 100 g
Harnsäure 150,54 g Jod verbraucht.

Versuch VII. Nach 48ständiger Einwirkung wurden für 100 g
Harnsäure 160,7 g Jod verbraucht.

II. Versuche mit concentrirten Hübl'schen Jodlösungen.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Aus einer sorgfältig hergestellten alkalischen Harnsäure-
lösung wurden stets 50 ccm. = 0,04258 g Harnsäure ent-
nommen, mit 50 ccm. verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) an-
gesäuert, dann 50 ccm. 96% iger Alkohol, und hierauf die
Hübl'sche Jodlösung hinzugefügt und die Lösung öfters um-
geschüttelt. Die hinzugefügte Jodmenge, welche bei allen
Versuchen die gleiche war, entsprach 39,65 ccm. Natriumthio-

sulfat (Mittel aus 3 Titrationsen). Nach verschiedener Zeitdauer der Einwirkung wurde das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitirt.

1 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,012763 g Jod.

Versuch I. Dauer der Einwirkung: 12 Minuten.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 36,57 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz von 39,65 — 36,57 ccm. = 3,08 ccm. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung, entsprechend 0,039311 g Jod, wurden zur Veränderung der verwendeten Harnsäuremenge von 0,04258 g verbraucht. Auf 100 g Harnsäure umgerechnet, resultirt ein Verbrauch von 99,84 g Jod.

Versuch II. Dauer der Einwirkung: 2 Stunden.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 35,74 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz beträgt: 3,91 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,049905 g Jod. Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind erforderlich 117,2 g Jod.

Versuch III. Dauer der Einwirkung: 5 Stunden.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 35,78 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz beträgt: 3,87 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,049393 g Jod. Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind erforderlich 116 g Jod.

Anmerkung: Aus den Versuchen 2 und 3 resultirt, dass zwischen der zwei- und fünfstündigen Einwirkung der Jodlösung die Veränderung der Harnsäure nicht fortschreitet.

Versuch IV. Dauer der Einwirkung: 15 Stunden.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 34,48 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz beträgt: 5,17 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,06573 g Jod. Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind erforderlich 154,4 g Jod.

Versuch V. Dauer der Einwirkung: 19 Stunden.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 34 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz beträgt: 5,65 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,072112 g Jod. Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind erforderlich 169,4 g Jod.

Versuch VI. Dauer der Einwirkung 48 Stunden.

Beim Zurücktitiren verbraucht: 33,63 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung. Die Differenz beträgt: 6,02 ccm. n_{10} $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung = 0,076835 g Jod. Zur Veränderung von 100 g Harnsäure sind erforderlich 180,4 g Jod.

Aus den obigen Versuchen geht hervor, dass der Jodverbrauch — wie zu erwarten war — mit der Dauer der Einwirkung und der Stärke des Oxydationsmittels zunimmt, und dass daher in diesem Falle das von Kreidl beobachtete eigenthümliche Verhalten der Harnsäure nicht constatirt werden konnte, weil eben in Folge der Abwesenheit des Jodkaliums die bereits erwähnten secundären Prozesse nicht eintreten konnten.

Von weiteren Versuchen mit noch concentrirteren Jodlösungen habe ich aus dem Grunde Abstand genommen, weil einerseits zu concentrirte Jodlösungen leicht zu fehlerhaften Resultaten Veranlassung geben können, andererseits weil die bisherigen Versuche schon zeigen, dass selbst bei einem Verhältnisse der Jodlösungen von 1 : 2 : 20 der Jodverbrauch nur in geringem Masse zunimmt.

Aus den durchgeführten Versuchen geht des Weiteren die Thatsache hervor, dass sich auch die Hübl'sche Jodlösung zur quantitativen Bestimmung der Harnsäure als nicht geeignet erweist, weil unter den eingehaltenen Bedingungen selbst nach 48 stündiger Dauer der Einwirkung die Veränderung der Harnsäure noch nicht als beendet anzusehen ist.

Oxydationsversuche mit Permanganat in alkalischer Lösung.

Nachdem Hopkins die Oxydation der Harnsäure in saurer Lösung mit verdünnter Permanganatlösung studirt und darauf bekanntlich eine Methode zur quantitativen Harnsäurebestimmung gegründet hat, lag es nahe, das Verhalten der Harnsäure gegen Permanganat auch in alkalischer Lösung zu untersuchen, um eventuell — in analoger Weise wie Hopkins — einen fixen Punkt zu finden, bis zu dem die Oxydation unter gegebenen Verhältnissen fortschreitet und dessen Kenntniss die quantitative Bestimmung der Harnsäure durchzuführen gestattet.

Die diesbezüglichen Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

Versuch I. Zu 50 ccm. einer alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0,0290035 g Harnsäure, wurde bei gewöhnlicher Temperatur aus einer Bürette eine circa n_{20} Permanganatlösung so lange unter Umschwenken hinzugefügt, bis die ganze Lösung eine deutliche Röthfärbung zeigte. Hierauf wurde mit 20 ccm. Schwefelsäure (1 : 3) angesäuert, dann 5 ccm. n_{10} -Oxalsäure — entsprechend 10,28 ccm. KMnO_4 -Lösung — zugesetzt, gekocht, hierauf der Ueberschuss an Oxalsäure in bekannter Weise zurücktitrirt.

Permanganat insgesamt zugesetzt 21,88 ccm.

Oxalsäure hinzugefügt: 5 ccm., entsprechend 10,28 „

Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . . 11,20 ccm. KMnO_4 .

Versuch II. 50 ccm. alkalischer Harnsäurelösung = 0,0290035 g Harnsäure:

Permanganat insgesamt zugesetzt	22,30 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	12,02 ccm. KMnO_4 .

Versuch III. Mit 50 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung = 0,0290035 g Harnsäure wurde der Oxydationsversuch nochmals wiederholt

Permanganat insgesamt zugesetzt	22,88 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	12,60 ccm. KMnO_4 .

Aus obigen Versuchen resultirt, dass bis zum Entstehen der deutlichen Rothfärbung circa 22 ccm. Permanganat erforderlich sind, dass aber der KMnO_4 -Verbrauch nicht genügend constant ist. Die weiteren Versuche wurden nun in der Weise durchgeführt, dass von vornherein ein wechselnder Ueberschuss an Permanganat hinzugefügt wurde; die weiteren Manipulationen waren dieselben wie bei Versuch I, nur wurde bei allen Versuchen eine bestimmte Kochdauer eingehalten.

Versuch IV. 50 ccm. alkalische Harnsäure-Lösung = 0,0290035 g Harnsäure wurden mit einem Ueberschuss an Permanganat versetzt, hierauf 5 Minuten im Kochen erhalten, dann auf circa 60° C. abgekühlt 20 ccm. Schwefelsäure (1 : 3) zugesetzt, hierauf 5 ccm. n_{20} -Oxalsäure hinzugefügt und mit Permanganat zurücktitrirt. Der Permanganatzusatz war so bemessen, dass nach dem 5 Minuten langen Kochen die Lösung noch roth gefärbt erschien.

Gesammt-Permanganatzusatz	24,81 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	14,57 ccm. KMnO_4 .

Versuch V. Derselbe Vorgang wie bei Versuch IV.

Gesammt-Permanganatzusatz	25,44 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	15,16 ccm. KMnO_4 .

Versuch VI. Derselbe Vorgang wie bei IV und V.

Gesammt-Permanganatzusatz	26,20 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	15,92 ccm. KMnO_4 .

Versuch VII. Derselbe Vorgang wie bei IV, V und VI.

Gesammt-Permanganatzusatz	27,00 ccm.
5 ccm. Oxalsäure hinzugefügt	10,28 >
Zur Oxydation der Harnsäure verbraucht . .	16,72 ccm. KMnO_4 .

Aus den obigen Resultaten ergibt sich, dass die zur Oxydation von ein und derselben Harnsäuremenge erforderlichen Cubikcentimeter Permanganat nicht constant sind, sondern dass Differenzen resultiren, die um so grösser sind, je grösser die von vornherein zugesetzte Permanganatmenge ist. Wir sehen also, dass der Oxydationsprocess nicht so verläuft, dass in gleichen Zeitintervallen gleich viel Harnsäure — ceteris paribus — oxydirt wird, und dass wahrscheinlich die Reaktionsgeschwindigkeit in einer gewissen Abhängigkeit zu der Concentration der Permanganatlösung stehen dürfte.

Die folgenden Versuche wurden unter constanten Bedingungen durchgeführt, d. h. auf ein und dieselbe Harnsäuremenge wurden gleiche Mengen von Permanganat einwirken gelassen und auch bezüglich der Kochdauer die gleiche Zeit eingehalten.

Herstellung der alkalischen Harnsäurelösung.

Zu 4 g einer chemisch reinen Harnsäure, deren N-Gehalt 33,3% betrug, wurde Normallauge so lange hinzugesetzt, bis sich die Harnsäure vollkommen gelöst hat, und hierauf die Lösung auf 1 Liter aufgefüllt. 25 ccm. dieser Lösung enthalten genau 0,1 g Harnsäure.

Oxydationsversuche bei gleicher Kochdauer.

Versuch 1. 25 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung wurden mit 50 ccm. destillirten Wassers verdünnt, hierauf unter Umschwenken 50 ccm. einer circa $n/20$ Permanganatlösung hinzugefügt, dann 5 Minuten gekocht (vom Momente der Blasenbildung an gerechnet), alsdann die Lösung mit 15 ccm. Schwefelsäure (1:3) angesäuert, eine Minute im Kochen erhalten, 10 ccm. $n/10$ Oxalsäure zugesetzt, aufgeköcht, hierauf der Ueberschuss an Oxalsäure mit Permanganat zurücktitirt.

Der gesammte Zusatz an Permanganat betrug .	50,00 ccm. KMnO_4		
Oxalsäure wurden hinzugesetzt 10 ccm., entsprechend	19,36	»	»
Für den Ueberschuss an Oxalsäure wurden verbraucht	7,45	»	»
Zur Oxydation von 0,1 g Harnsäure wurden somit verbraucht	38,09 ccm. KMnO_4 .		

Versuch 2.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,11 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 3.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,18 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 4.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,18 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 5.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,08 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 6.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,17 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 7.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,15 ccm. KMnO_4 .		
Versuch 8.	Derselbe Versuch genau wiederholt.	Verbraucht
38,11 ccm. KMnO_4 .		

Aus diesen Versuchen ergibt sich im Mittel ein Permanganatverbrauch von 38,127 ccm. KMnO_4 oder 1 ccm. KMnO_4 oxydirt $\frac{0,1}{38,127}$ g Harnsäure, entsprechend 2,624 mg Harnsäure, d. h. zur Oxydation von 2,624 mg Harnsäure wird unter Einhaltung oben angegebener Bedingungen 1 ccm. einer Permanganatlösung verbraucht, von der jeder Cubikcentimeter 0,0027239 g Fe entspricht.

Zum Vergleiche habe ich nun Oxydationsversuche mit reiner Harnsäure in saurer Lösung nach der Hopkins-Folin'schen Methode und zwar unter genauer Einhaltung der erforderlichen Bedingungen (Temperatur und Volumenverhältnisse) durchgeführt und nachfolgende Resultate erhalten:

Titer der Permanganatlösung:

1 ccm. = 3,648 mg Harnsäure.

Für 25 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung = 0,1 g Harnsäure wurden verbraucht:

1. 27,50 ccm. KMnO_4 -Lösung.
2. 27,42 » »
3. 27,48 » »
4. 27,46 » »
5. 27,44 » »
6. 27,43 » »

Aus diesen Versuchen ergeben sich im Mittel 27,422 ccm. Permanganat, entsprechend 100,035 mg Harnsäure. Demnach lässt sich nach der Hopkins-Folin'schen Methode in reinen Harnsäurelösungen die Harnsäure quantitativ bestimmen.

Vergleicht man den Permanganatverbrauch bei der Oxydation der Harnsäure in saurer und alkalischer Lösung, so sieht man, dass zur Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung — *ceteris paribus* — erheblich mehr Permanganat verbraucht wird, als in saurer Lösung.

Oxydationsversuche bei verschiedener Kochdauer.

Wurden die Oxydationsversuche so durchgeführt, wie bei dem Versuche I angegeben ist, nur mit dem Unterschiede, dass die Kochdauer bei den verschiedenen Versuchen zwischen 5 Minuten und 1 Minute ablaufend gewechselt hat, dann bewegte sich der Permanganatverbrauch zwischen 38,1 bis 34,5 ccm., d. h. es hat sich mit der Abnahme der Kochdauer der Verbrauch an Permanganat — wie vorauszusehen war — vermindert.

Einfluss von Salzen bei der Oxydation der Harnsäure in alkalischer Lösung.

Bei der quantitativen Bestimmung der Harnsäure im Harn muss bekanntlich die Harnsäure vorerst aus dem Harne ausgefällt werden, was vortheilhaft nach der Folin'schen Methode mit essigsauerm Ammon unter nachfolgendem Auswaschen des Niederschlages von harnsauerm Ammon mit kohlenauerm Ammon geschieht.

Ich habe nun eine Reihe von Oxydationsversuchen in der Weise durchgeführt, dass ich zu je 25 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung, entsprechend 0,1 g Harnsäure, 10 ccm. einer gesättigten Lösung von kohlenauerm Ammon hinzugefügt, im Uebrigen aber die Oxydationsversuche in der bei Versuch I genau beschriebenen Weise — also auch unter Einhaltung gleicher Kochdauer — durchgeführt habe.

Für je 25 ccm. der alkalischen Harnsäurelösung wurden verbraucht:

1. 42,95 ccm. KMnO_4
2. 42,88 » »
3. 43,01 » »
4. 42,95 » »

Wir sehen somit, dass bei Gegenwart von kohlen-
saurem Ammon¹⁾ der Permanganatverbrauch ein höherer ist,
als bei den analogen Versuchen ohne Salzzusatz, welches Er-
gebniss wahrscheinlich auf Rechnung der Neutralisation der
Schwefelsäure durch das kohlen- saure Ammon zurückzuführen
sein dürfte.

Weitere Versuche, die ich durchgeführt habe, um die
aus verschiedenen normalen und pathologischen Harnen nach
Folin abgeschiedene Harnsäure durch Oxydation in alkalischer
Lösung quantitativ zu bestimmen, ergaben keine genügend
brauchbaren Resultate.

Fassen wir nun die bei den Oxydationsversuchen der
Harnsäure in alkalischer Lösung erhaltenen Ergebnisse zu-
sammen, so ergibt sich, dass der Permanganatverbrauch ab-
hängig ist erstens von der Anzahl der hinzugefügten Cubik-
centimeter Permanganatlösung, zweitens von der Kochdauer
und drittens von der Gegenwart von Salzen, so dass diese
Methode zur quantitativen Harnsäurebestimmung in Harnen
sich nicht vortheilhaft verwerthen lässt.

1) Um mich zu überzeugen, ob nicht Spuren irgend welcher Ver-
unreinigungen des kohlen- sauren Ammons den Mehrverbrauch an Per-
manganat bedingen, habe ich mit der entsprechenden Menge von kohlen-
saurem Ammon einen Leerversuch gemacht, bei welchem keine Spur
von Permanganat verbraucht wurde, womit auch die Reinheit des
kohlen- sauren Ammons erwiesen ist.
