

Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen.

Von

Dr. Wilhelm His jun., a. o. Professor an der Universität Leipzig
und

Dr. Theodor Paul, a. o. Professor an der Universität Tübingen.

Mit einer Abbildung.

Der Redaction zugegangen am 15. August 1900.

1. Abhandlung: Die Löslichkeit der Harnsäure und ihre elektrolytische Dissociation in reinem Wasser.

(Inhaltsübersicht: Zweck und Ziele dieser Untersuchungen. — Allgemeines über die Dissociations- und Löslichkeitsverhältnisse der Harnsäure in wässriger Lösung. — Ältere Löslichkeitsbestimmungen. — Unsere Löslichkeitsversuche. — Versuchsanordnung. — Herstellung reinen Wassers. — Versuchsergebnisse. — Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Harnsäurelösungen. — Versuchsanordnung. — Versuchsergebnisse. — Berechnung der Affinitätsconstante der Harnsäure. — Zersetzung der Harnsäure in wässriger Lösung. — Schlussfolgerungen.)

1. Zweck und Ziele dieser Untersuchungen.

Die Chemie der Harnsäure ist seit ihrer Entdeckung durch Karl Wilhelm Scheele im Jahre 1776 Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Durch die ungemein erfolgreichen Arbeiten Emil Fischer's¹⁾ hat dieselbe eine so gewaltige Förderung erfahren, dass dieser Körper gegenwärtig mit zu den bestbekanntesten Verbindungen gehört. Wie zu erwarten war, sind diese Errungenschaften für die Physiologie des Stoffwechsels von grossem Nutzen gewesen und haben im hohen Grade anregend auf das Studium der Synthese der Harnsäure und ihrer Abkömmlinge im Thierkörper gewirkt. Im

¹⁾ Emil Fischer, Synthesen in der Puringruppe. Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 32, 435 (1899).

Gegensatz zu diesen Fortschritten ist das physikalisch-chemische Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze verhältnissmässig wenig bearbeitet worden und bis in die neueste Zeit hat man sich im Allgemeinen mit den Beobachtungen begnügt, die Wöhler und Liebig und deren Schüler bei ihren Untersuchungen über das chemische Verhalten gemacht haben und welche von späteren Forschern nur ungenügend ergänzt worden sind. Dieser Umstand ist vielleicht auf die vielfach verbreitete Ansicht zurückzuführen, dass das physikalisch-chemische Verhalten eines Körpers und seiner Verbindungen ohne Weiteres gegeben sei, wenn seine chemische Zusammensetzung mit Sicherheit bekannt ist. Diese Ansicht beruht aber auf einem Irrthum. Durch die Aufklärung der chemischen Constitution der Harnsäure sind wir noch nicht in der Lage, Näheres über ihr Verhalten zu Säuren, Basen, Salzen und anderen Körpern und über die dabei auftretenden Gleichgewichte auszusagen. Diese Gleichgewichte sind aber von grösster Bedeutung, wenn es sich darum handelt, die Bedingungen festzustellen, unter denen z. B. die Harnsäure in den Körperflüssigkeiten als solche oder in der Form von Salzen zur Abscheidung gelangt oder gelöst bleibt. Während uns also die organische Chemie darüber aufklärt, wie die Harnsäure im Organismus gebildet und in andere Körper verwandelt wird, gibt die physikalische Chemie darüber Auskunft, wie sich die gebildete Harnsäure im Körper verhält. Zur Beantwortung der für die Physiologie und Therapie gleich wichtigen Frage: Welche Rolle spielt die Harnsäure im thierischen Körper? ist demnach das Studium beider Arten chemischer Forschung nöthig.

Durch die Fortschritte der physikalischen Chemie in der neueren Zeit ist unsere Kenntniss der Stoffe im gelösten Zustande in vollkommen neue Bahnen gelenkt worden. Die Arbeiten van't Hoff's, Ostwald's, Arrhenius', Nernst's und Anderer haben uns nicht nur die Gesetzmässigkeiten solcher Lösungen kennen gelehrt, welche nur einen Stoff enthalten, sondern uns auch die Mittel und Wege an die Hand gegeben, die Gleichgewichte in Lösungen zu bestimmen, welche zwei und mehr Körper gleichzeitig enthalten. Es lag daher nahe, diese modernen Hilfsmittel auf das Studium der Harnsäure

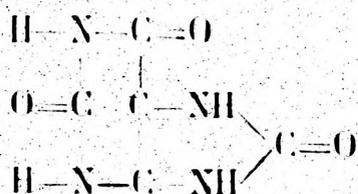
anzuwenden, wenn auch gewisse Eigenschaften derselben wie z. B. die ausserordentliche Schwerlöslichkeit in Wasser, der Charakter als mehrbasische Säure, das Auftreten colloider Lösungen und die damit verbundenen Uebersättigungserscheinungen schon in rein wässerigen Lösungen grosse Schwierigkeiten bei den theoretischen Betrachtungen und bei der experimentellen Durchführung voraussehen liessen. Andererseits sind wir aber überzeugt, dass die zahllosen Widersprüche, denen man in der physiologisch-chemischen Litteratur über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze begegnet, zur Zeit nur mit Hülfe der modernen physikalisch-chemischen Methoden beseitigt werden können, und dass eine auf diesen Grundlagen exact durchgeführte Experimentaluntersuchung auch zur Lösung anderer wichtiger physiologisch-chemischer Fragen, wie z. B. der Acidität des Magensaftes, der Alkaleszenz des Blutes u. s. w., beitragen wird. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns zunächst nur auf das Verhalten der Harnsäure in wässeriger Lösung beschränkt und uns bemüht, die physikalisch-chemischen Constanten mit möglichster Sorgfalt festzustellen, da diese für die weiteren Betrachtungen von grundlegender Bedeutung sind. Es sei gleich an dieser Stelle bemerkt, dass wir uns nicht damit begnügt haben, ein Präparat zu untersuchen, sondern drei Präparate verschiedener Provenienz benutzten. Dieser Umstand kommt bei den Löslichkeitsversuchen und der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen besonders in Betracht, da in diesem Falle auch sehr geringe Verunreinigungen, die bei anderen Untersuchungen ohne jeden Einfluss sind, bedeutende Fehler zur Folge haben.

Es kamen folgende Präparate zur Verwendung:

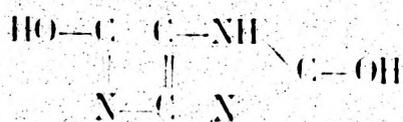
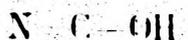
1. Reine Harnsäure von E. Merck. Weisses Pulver mit einem Stich ins Grünliche, gleichmässig in rhombischen Täfelchen krystallisirt. Mit geringem, aber nicht wägbaren Rückstand verbrennlich.
2. Reine Harnsäure von C. A. F. Kahlbaum. Weisses krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Gelbliche. Ohne wägbaren Rückstand verbrennlich.
3. Präparat eigener Darstellung. Primäres harnsaures

Kalium wurde mit Salzsäure zersetzt, die ausgeschiedene Harnsäure nach dem Auswaschen in wässriger Lithiumcarbonatlösung gelöst und durch Salzsäure wiederum gefällt. Blendend weisses Krystallpulver. Ohne jeden Rückstand verbrennlich.

Der Harnsäure von der empirischen Zusammensetzung $C_5H_4N_4O_3$ gab Medicus die Constitutionsformel:



welche auch nach Emil Fischer's¹⁾ Auffassung der beste Ausdruck für ihr chemisches Verhalten ist. Mit dieser Formel gleichberechtigt hält Emil Fischer die tautomere Form:



Nach ihm existiren möglicher Weise sogar beide tautomere Formen: denn es ist bekannt, dass die aus den Salzen in der Kälte in Freiheit gesetzte, amorphe Säure etwas andere Eigenschaften besitzt, als die beim Kochen oder bei längerem Stehen gebildete krystallinische Form.²⁾ Weder aus der einen noch anderen Formel lässt sich mit Sicherheit ersehen, wievielbasisch die Harnsäure ist. Im Allgemeinen verhält sie sich wie eine schwache zweibasische Säure, deren secundäre Alkali- und Erdalkalisalze in wässriger Lösung stark hydrolytisch gespalten sind. Welche Wasserstoffatome bei der elektrolytischen Dissociation der Säure abgespalten werden bez. welche Constitutionsformel die Ionen der Salze haben, lässt sich zur Zeit nicht feststellen. Die Beantwortung der Frage, ob die Harnsäure in stark alkalischer Lösung auch drei- oder sogar vierwerthige Anionen zu bilden vermag d. h. als drei- bez. vierbasische Säure zu functioniren im Stande ist, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

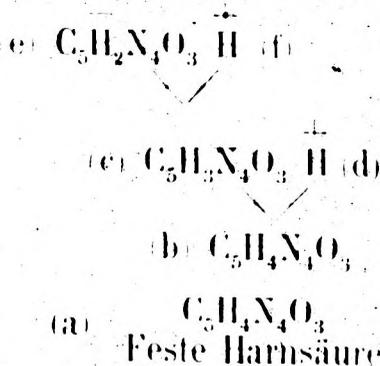
¹⁾ L. c. S. 447.

²⁾ Vergleiche hiermit die auf Seite 6 vorliegender Abhandlung stehenden Angaben über den Einfluss der physikalischen Beschaffenheit der Stoffe auf ihre Löslichkeit.

2. Allgemeines über die Dissociations- und Löslichkeitsverhältnisse der Harnsäure in wässriger Lösung.

In folgenden Betrachtungen wollen wir die Annahme machen, dass die Harnsäure zweibasisch sei. Schüttelt man Harnsäure mit reinem Wasser, bis eine gesättigte Lösung entstanden ist, so lässt sich die Constitution dieser Aufschwemmung durch folgendes Schema ausdrücken:

Schema für die stufenweise elektrolytische Dissociation der Harnsäure in wässriger Lösung.



In diesem Schema bedeutet:

- (a) Die am Boden liegende feste Harnsäure.¹⁾
- (b) Die gelösten nichtdissociirten Harnsäuremolekeln.
- (c) Die negativen primären Harnsäure-Ionen.
- (d) Die auf der ersten Dissociationsstufe gebildeten positiven Wasserstoff-Ionen.
- (e) Die negativen, secundären Harnsäure-Ionen.
- (f) Die auf der zweiten Dissociationsstufe gebildeten positiven Wasserstoff-Ionen.

Wie alle Säuren gehört die Harnsäure zu denjenigen Elektrolyten, welche in wässriger Lösung Wasserstoff-Ionen abspalten und, da sie eine zweibasische Säure ist, können zwei Atome Wasserstoff nacheinander in den Ionenzustand übergehen. Die elektrolytische Dissociation der in Lösung befindlichen Harnsäuremolekeln $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ (b) geht demnach stufenweise in der Weise vor sich, dass zunächst negative primäre Harnsäure-Ionen ($\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3$ -Ionen) (c) und positive Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) (d) gebildet werden und dass in zweiter Linie aus diesen negativen primären Harnsäure-Ionen (c)

¹⁾ Feste Körper, wie die am Boden der Lösung liegende feste Harnsäure, welche am chemischen Gleichgewicht in der Lösung nicht mit ihrer ganzen Masse Theil nehmen, bezeichnet man in der physikalischen Chemie allgemein als «Bodenkörper». Auch hier soll diese Bezeichnung gebraucht werden.

negative secundäre Harnsäure-Ionen ($C_5H_2N_4O_3$ -Ionen) (e) und wiederum positive Wasserstoff-Ionen (f) entstehen. Die Bildung secundärer Säure-Ionen ist bei schwachen zweibasischen Säuren in rein wässriger Lösung nur äusserst gering, sie findet in erheblicher Weise nur bei Gegenwart starker Basen statt und kann für die folgenden Betrachtungen vollkommen vernachlässigt werden.

Die Concentration der Stoffe b, c, d, e und f in der Lösung wird durch bestimmte Gleichgewichte geregelt. Zwischen der am Boden liegenden festen Harnsäure a und der nicht dissociirten Säure b besteht insofern ein Gleichgewicht, als die Concentration der letzteren bei einer bestimmten Temperatur ein gewisses Maximum (Löslichkeitsmaximum) nicht überschreiten kann. Nach den Gesetzen der Löslichkeit ist hierbei die Menge der festen Säure ohne Einfluss; für den bestehenden Gleichgewichtszustand genügt es, dass überhaupt feste Säure anwesend ist. Dagegen ist ihre physikalische Beschaffenheit von grösstem Einfluss. Die Löslichkeit einer Substanz kann ganz verschieden sein, je nachdem der feste Bodenkörper krystallinisch oder amorph, wasserfrei oder krystallwasserhaltig ist. Den verschiedenen Hydraten kommt ebenfalls eine verschiedene Löslichkeit zu.¹⁾ Ja, auch wenn dieselbe Krystallform vorliegt, kann die Löslichkeit verschiedene Werthe annehmen, da im Allgemeinen kleine Krystalle leichter löslich sind als grosse. Für die Bestimmung der Löslichkeit der Harnsäure in Wasser ist eine genaue Kenntniss dieser Verhältnisse sehr wichtig. Besonders zwischen der Löslichkeit amorpher und krystallinischer Stoffe besteht ein grosser Unterschied. Amorphen Körpern kommt überhaupt keine bestimmte Löslichkeit zu, wenn sie sogenannte colloide Lösungen bilden. Doch wenn dies auch nicht der Fall ist, ist ihre Löslichkeit immer bedeutend grösser, als die der entsprechenden krystallinischen Verbindungen. Die Harnsäure neigt im Allgemeinen nicht dazu, amorph aufzutreten, denn die frisch gefällte Harnsäure zeigt bei der mikroskopischen Untersuchung fast ausnahmslos sogleich die charak-

¹⁾ Vergl. W. Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., Leipzig 1897, Seite 22 u. 41.

teristischen Krystallformen. Unter gewissen Umständen, wobei die Anwesenheit anderer organischer Stoffe einen Einfluss zu haben scheint, wurde aber auch das Auftreten amorpher Formen beobachtet. Ferner ist die Bildung eines krystallisirten Hydrates $C_5N_4H_4O_3 + 2H_2O$ früher einmal behauptet worden.¹⁾ Für unsere Zwecke kommt fast ausschliesslich die Löslichkeit der krystallinischen Harnsäure in Betracht, da nur diese die bei Berührung mit Wasser beständige Form darstellt. Die amorphe Säure muss im Laufe der Zeit unter allen Umständen in die krystallinische Form übergehen. Die Möglichkeit ihres vorübergehenden Auftretens und die dadurch hervorgerufenen Uebersättigungserscheinungen sind aber bei Beurtheilung der thatsächlichen Verhältnisse stets in Betracht zu ziehen.

Das Gleichgewicht zwischen den nicht dissociirten Harnsäuremolekeln einerseits und den primären Harnsäure-Ionen und Wasserstoff-Ionen andererseits wird durch die Ostwald'sche Gleichung geregelt:

$$c \cdot d = b \cdot k,$$

wobei b die Concentration der nicht dissociirten Harnsäure, d. h. die Anzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln ist, c und d diejenigen der primären Harnsäure-Ionen und Wasserstoff-Ionen sind. k bedeutet eine Constante, die nach W. Ostwald so genannte Affinitätsgrösse, Affinitäts- oder Dissociationsconstante,²⁾ welche für jede Säure specifisch ist und im Allgemeinen einen von der Concentration der wässrigen Lösung und der Anwesenheit anderer Säuren unabhängigen Werth besitzt. Diese Affinitätsconstante wurde von W. Ostwald für eine grosse Reihe von Säuren³⁾ experimentell bestimmt — für die Harnsäure wurde sie bisher noch nicht ermittelt —, da sie für das Verhalten und die Reactionsfähigkeit der Säuren von grösster Wichtigkeit ist. Auch die Auflösung schwer löslicher Säuren in Basen und die Ausfällung derselben aus ihren Salzen

1) Fritzsche, Journal für prakt. Chemie 17, 56 und Annalen der Pharmacie 32, 315 (1839).

2) W. Ostwald, Zeitschrift für physikalische Chemie 3, 170 1889.

3) Ibid.

mittelst stärkerer Säuren werden durch diese Grösse geregelt. Die secundäre Dissociation der Harnsäure, d. h. der Zerfall der primären Harnsäure-Ionen (c) in secundäre Harnsäure-Ionen (e) und Wasserstoff-Ionen, ist wegen der Concentration der bereits vorhandenen, bei der primären Dissociation entstandenen Wasserstoff-Ionen im vorliegenden Falle so gering, dass sie, wie schon oben bemerkt wurde, vernachlässigt werden kann. Für diesen secundären Dissociationsvorgang besteht aber eine dem primären ganz analoge Dissociationsgleichung, nur ist die entsprechende Dissociationsconstante, wie bei allen zwei-basischen Säuren, bedeutend kleiner als bei der primären Dissociation. Der Hinweis auf das Bestehen dieser Dissociationsgleichung ist aber deshalb von Bedeutung, weil sie für die Neutralisationsvorgänge der Harnsäure von entscheidender Wichtigkeit ist. In diesem Falle wird die Concentration der Wasserstoff-Ionen sehr gering und die Folge davon ist, dass, da die Gleichung unter allen Umständen erfüllt werden muss, die Concentration der secundären Harnsäure-Ionen (e) sehr gross wird, d. h. die Bildung eines secundären Salzes beginnt. Auch der Grad der Hydrolyse der secundären harnsauren Salze wird durch diesen Vorgang geregelt.

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass für das Verhalten der Harnsäure in wässriger Lösung vor Allem die Bestimmung der Löslichkeit und der Affinitätsconstanten von Wichtigkeit ist. Ueber diese soll in den folgenden Abschnitten berichtet werden.

3. Löslichkeitsbestimmung der Harnsäure im Wasser.

Aeltere Bestimmungen.

Bevor wir auf die eigenen Versuche eingehen, seien zunächst die in der Litteratur verzeichneten Löslichkeitsangaben erwähnt, soweit sie uns zugänglich waren.

Die ältesten Bestimmungen über die Löslichkeit der Harnsäure weichen recht erheblich von einander ab. Prout und Mitscherlich fanden für kaltes Wasser übereinstimmend

das Verhältniss 1 : 10000, Henry dagegen 1 : 1720 in kaltem und 1 : 1400 in kochendem Wasser (citirt nach Berzelius, Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler. 3. Aufl. (1840), Bd. IX, S. 409 ff.). Diejenige Löslichkeitsbestimmung, die lange Jahre hindurch als die zuverlässigste gegolten hat, wurde von A. Bensch¹⁾ im Liebig'schen Laboratorium zu Giessen ausgeführt. Reine, aus primärem harnsaurem Kalium mit Salzsäure gefällte Harnsäure wurde mit heissem Wasser gut ausgewaschen, dann in einem Kolben eine halbe Stunde hindurch mit Wasser gekocht, wobei noch Harnsäure ungelöst blieb, die Flüssigkeit durch ein heisses Filter, das zuvor mit heissem Wasser ausgewaschen war, filtrirt, das Filtrat in einem gut schliessenden Stöpselglase gewogen und im Wasserbade abgedampft. Der Rückstand, der bei 110° völlig getrocknet wurde, betrug

bei 109,20 g der heissen Flüssigkeit	0,0585 g
" 109,20 " " "	0,0600 " "

Daraus berechnete Bensch, dass die Harnsäure 1800 bis 1900 Theile siedendes Wasser zur Auflösung brauche.

Zur Bestimmung der Löslichkeit in kaltem Wasser wurde die gewaschene Harnsäure mit Wasser gekocht und die Flüssigkeit, nachdem sie acht Tage bei einer Temperatur von 20° gestanden hatte, abfiltrirt.

110,91 g Flüssigkeit enthielten	0,0075 g Harnsäure
110,91 " " "	0,00725 " "

Danach löst sich 1 Theil Harnsäure in 14800 - 15300 Theilen Wasser von 20°.

Im Jahre 1888 sahen sich Behrend und Roosen²⁾ veranlasst, die Löslichkeit der Harnsäure nochmals zu bestimmen, weil die von Bensch gefundene Löslichkeit von derjenigen abwich, welche sie bei einer synthetisch dargestellten Säure beobachtet hatten. Das von ihnen eingeschlagene Verfahren beschreiben sie folgendermaassen: Natürliche und synthetische Harnsäure wurden in heissem Wasser gleichzeitig unter genau gleichen Umständen gelöst. Die Temperatur des

1) Annalen der Chemie und Pharmacie 54, 189 (1845)

2) Annalen der Chemie und Pharmacie 251, 250 (1889)

letzteren betrug am Tage nach der Lösung 27° . Nach acht-tägigem Stehen (Temperatur des Wassers $18,5^{\circ}$) wurde vom Ungelösten abfiltrirt und je 200 ccm. der Lösung in einer Platinschaale verdampft. Der Rückstand wurde bei 110° getrocknet und gewogen.

Ein erster Versuch, bei dem Gefässe aus gewöhnlichem Glas benutzt wurden, ergab folgende Löslichkeitsverhältnisse:

Natürliche Harnsäure	1 : 5799
Synthetische Harnsäure	1 : 6185

Als aber Gefässe aus bestem böhmischen Glase und Wasser, welches aus solchen nochmals destillirt war, verwendet wurden, hinterliessen:

200 ccm. Lösung	0,0199 g natürliche Harnsäure.
200 ccm.	0,0198 g synthetische Harnsäure.

Daraus berechnet sich die Löslichkeit in Wasser von $18,5^{\circ}$
 der natürlichen Harnsäure zu . . . 1 : 10050,
 der synthetischen Harnsäure zu . . 1 : 10100.

Diese Bestimmungsmethode ist nach den Erfahrungen anderer Autoren nicht ganz einwandfrei.

Schon 1875 hatte Magnier de la Source¹⁾ darauf hingewiesen, dass die Harnsäure in wässriger Lösung allmählich zersetzt wird, und dass ihre Löslichkeit je nach den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen schwankt. Diese Arbeit ist trotz ihres wichtigen Inhaltes wenig beachtet worden und erfordert daher an dieser Stelle eine etwas ausführlichere Besprechung.

Magnier de la Source kommt zu folgenden Resultaten:

1. Der Löslichkeitscoefficient der Harnsäure ist nicht nur eine Function der Endtemperatur, sondern auch der Maximaltemperatur, welche das Gemisch von Wasser und Harnsäure zu irgend einer Zeit erreicht hat. So fand er, dass der Löslichkeitscoefficient unter verschiedenen nicht näher beschriebenen Versuchsbedingungen für 15° zwischen 1 : 1500 und 1 : 19000 lag.

2. Bei einer kaltgesättigten Harnsäurelösung ist der Lös-

¹⁾ Action de l'eau sur l'acide urique. Bullet. de la Société chimique, 23. S. 483. (1875).

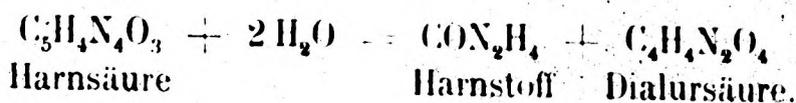
lichkeitscoefficient eine Function der Zeit, während welcher der Contact stattgefunden hat. Er wurde z. B. 36 Stunden nach dem Ansetzen der Lösung zu 1 : 30000 und nach 6 Tagen zu 1 : 12000 gefunden.

Ferner fand er, dass aus 100 ccm. einer alkalischen Lösung von harnsaurem Kalium, welche 1 g Harnsäure im Liter enthielt, am Tage der Bereitung nach Zusatz von 2 ccm. Salzsäure 0,094 g Harnsäure ausfielen. Darnach blieben in 100 ccm. des Filtrates 0,006 g Harnsäure gelöst, und 100 ccm. der alkalischen Lösung auf 600 ccm. verdünnt und mit 12 ccm. Salzsäure versetzt sollten 0,1—0,036 = 0,064 g Harnsäure geben. Statt dessen fiel nur eine unwägbare Menge schöner tetraedrischer Krystalle aus. Jene Lösung von harnsaurem Kali blieb im verschlossenen Gefäss stehen.

Nach 11 Tagen gaben 100 ccm. mit 2 ccm. Salzsäure
nur 0,0470 g Harnsäure.

Nach 25 Tagen gaben 100 ccm. mit 2 ccm. Salzsäure
keinen Niederschlag.

Der Rest der Flüssigkeit gab mit Essigsäure genau neutralisirt einen reichlichen, weissen, käsigen Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure und Kali löslich war und sich an der Luft violett färbte. Um dieses Zersetzungsprodukt genauer kennen zu lernen, löste Magnier 8 g Harnsäure mittelst überschüssigen Kalis in 2 Litern Wasser, erwärmte 30 Stunden unter Luftabschluss auf 100°, wobei reichlich Ammoniak entwich. Beim Neutralisiren mit Essigsäure fiel unter Entweichen von Kohlensäure wieder ein voluminöser Niederschlag aus, der, unter Luftabschluss gesammelt und ausgewaschen, bei Berührung mit Luft dieselbe schöne violette Farbe annahm, wie isoalloxansaures Kalium. Wegen dieser charakteristischen Reaction und der fast absoluten Unlöslichkeit des primären Kaliumsalzes in Wasser schien es nicht zweifelhaft zu sein, dass der Niederschlag aus dialursaurem Kalium bestand. Der Zerfall der Harnsäure sollte unter Aufnahme von Wasser nach folgender Gleichung vor sich gehen:



Der gebildete Harnstoff zerfiel in Ammoniak und Kohlensäure.

Dieselbe Zersetzung wurde durch Einwirkung von reinem Wasser auf Harnsäure herbeizuführen versucht. In 300 ccm. Wasser wurden unter Abschluss der Luft 0,216 g Harnsäure gelöst und 50 Stunden lang auf 100° erwärmt. Nach dieser Zeit war die Harnsäure verschwunden: die Anfangs gegen Lackmus vollkommen neutrale Flüssigkeit reagierte deutlich sauer. Während des Erhitzens war langsam, aber anhaltend Ammoniak entwichen. Einige Tropfen dieser Flüssigkeit hinterliessen beim Verdampfen mikroskopisch gut erkennbare Tetraeder, untermischt mit langen feinen Nadeln, die in Alkohol unlöslich waren. Andererseits gab die Lösung nach dem Neutralisiren mit Kali einen leichten Niederschlag, der sich an der Luft färbte. Die Nadeln wurden deshalb als krystallisirte Dialursäure angesprochen. Die Tetraeder, welche fast den ganzen Rückstand ausmachten, ähnelten denjenigen vollständig, die bei der Fällung von Harnsäure aus sehr verdünnten Lösungen beobachtet werden. Magnier hält sie für ein Hydrat der Harnsäure und identisch mit der von Städeler beschriebenen Uroxansäure. Diese ist im Wasser löslicher wie die Harnsäure. Magnier fasst seine Resultate in folgenden Sätzen zusammen:

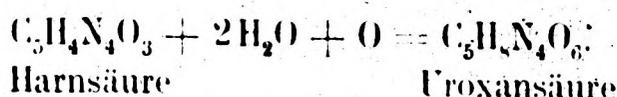
1. Harnsäure hat in sehr verdünnten Lösungen einen veränderlichen Lösungscoefficienten, der um so höher ist, je verdünnter die Lösung.

2. Diese Zunahme der Löslichkeit beruht auf der Bildung eines leichter löslichen Hydrates (Uroxansäure) und auf dem Zerfall der Harnsäure in Harnstoff und Dialursäure, welche letztere durch die Schwerlöslichkeit ihres Kalisalzes und dessen Eigenschaft, in Isoalloxanat überzugehen, charakterisirt ist.

Zu dieser im zweiten Satze gegebenen Erklärung sei bemerkt, dass der Uebergang der Harnsäure in ein leichter lösliches Hydrat sehr unwahrscheinlich ist und dass die Uroxansäure Städeler's von Strecker¹⁾ als ein Oxydationsprodukt

¹⁾ Annalen der Pharmacie und Chemie. S. 155, 177.

der Harnsäure charakterisirt worden ist, welche nach der Gleichung entsteht:



Städeler hatte die Uroxansäure nur als ein Additionsprodukt von Harnsäure und Wasser aufgefasst.

Zu ganz ähnlichen Ergebnissen in Bezug auf die leichte Zersetzlichkeit der Harnsäure in wässriger Lösung kamen Blarez und Denigès.¹⁾ In einer Vorarbeit hatten sie ermittelt (ibid. Seite 789), dass die Harnsäure und ihre Salze auf kaltem Wege durch Titriren mit Kaliumpermanganat bestimmt werden können, vorausgesetzt, dass:

1. Die Concentration der Harnsäure das Verhältniss 1 : 8000 nicht überschreitet;
2. die Menge der Harnsäure unter 0,1 g liegt;
3. 3,5 g Schwefelsäure (auf 200 cem. Flüssigkeit) zugesetzt werden;
4. zuvor die Menge Kaliumpermanganat ermittelt wird, die erforderlich ist, um das angewandte Wasser roth zu färben.

Unter diesen Bedingungen wird nach Angabe der Autoren 1 cem. $\frac{1}{10}$ Kaliumpermanganatlösung durch 0,0074 g Harnsäure entfärbt. Wir haben ebenfalls eine grosse Reihe von Titrirversuchen unter Einhaltung dieser Vorschriften und auch in anderer Weise angestellt, welche zu keinem befriedigenden Resultate führten. Ueber diesen Punkt soll später ausführlicher die Rede sein.

Mittelst dieser Methode bestimmten Blarez und Denigès den Harnsäuregehalt von Lösungen und kamen dabei zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Bestimmung der Löslichkeit von Harnsäure in Lösungen, die bei Siedetemperatur gesättigt und bis zur gewünschten Temperatur in Gegenwart krystallisirter Säure abgekühlt werden, gibt ungenaue Resultate wegen der grossen Leichtigkeit, mit der die Lösungen übersättigt bleiben, und mit

¹⁾ Compt. rend., 104. 1847 (1887).

der bei hohen Temperaturen Hydratationsprodukte der Harnsäure entstehen, die sehr viel Kaliumpermanganat verbrauchen. Daher müssen für gleiche Mengen Harnsäure, je nach der Schnelligkeit des Erkaltens, ganz verschiedene Mengen Kaliumpermanganat angewendet werden.

So wurde, wenn die Dauer des Erkaltens von 100° auf 10° zwischen einer halben Stunde und 6 Tagen schwankte, von einer und derselben Harnsäurelösung (100 ccm.) Kaliumpermanganat entsprechend 3,9 bis 5,6 mg Harnsäure verbraucht.

Dagegen waren die Zahlen constant, wenn die Lösungen bei der gewünschten Temperatur unter häufigem Schütteln bereitet wurden, vorausgesetzt, dass die Berührung, namentlich bei höheren Temperaturen, eine gewisse Zeit nicht überschritt. So verbrauchten 100 ccm. einer Lösung bei einer Berührungsdauer von 2 Stunden bis 4 Tagen stets dieselbe Menge Kaliumpermanganat entsprechend 3,7 mg Harnsäure und erst nach 6 Tagen entsprechend 3,8 mg. Ferner stellten Blarez und Denigès fest, dass bei 10° die Sättigung der Lösungen schon in sehr kurzer Zeit erfolgt. Sie ordneten ihre Versuche in folgender Weise an: ein rascher Strom feuchter Luft, die bei der fraglichen Temperatur mit Wasserdampf gesättigt war, strich durch eine Reihe von Flaschen, die in einem Thermostaten standen und deren jede 250 ccm. Wasser und 1 g chemisch reiner Harnsäure enthielt. Von 4 zu 4 Stunden wurde eine Flasche herausgenommen, 100–200 ccm. durch ein besonderes mit Papiermehl präpariertes Filter filtrirt und mit $\frac{1}{100}$ oder $\frac{1}{10}$ Kaliumpermanganatlösung unter Einhaltung der oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln titirt.

Wurde die Temperatur als Abscisse, die Zahl der in 100 ccm. gelösten Milligramme Harnsäure als Ordinate aufgetragen, so ergab sich eine Löslichkeitscurve, die durch die Gleichung dargestellt werden konnte:

$$x = 2, \dots - 0,15 t + 0,0020 t^2 + 0,000025 t^3.$$

Die Uebereinstimmung dieser Curve mit den thatsächlich beobachteten Daten ist aus folgender Tabelle ersichtlich.

Temperatur:	Milligramme Harnsäure in 100 cem. gelöst	
	gefunden:	berechnet:
0°	2	2
10°	3.7	3.7
20°	6	6
30°	8.8	8.9
40°	12.2	12.8
50°	17.0	17.6
60°	23.0	23.6
70°	30.5	30.8
80°	39.0	39.6
90°	49.8	49.9
100°	62.5	62.0

Für 20° beträgt demnach der Löslichkeitscoefficient 1 : 16 670.

1895 hat Fred. J. Smale¹⁾ die Löslichkeit der Harnsäure in Wasser von Neuem bestimmt, indem er die Flaschen im Innern eines Thermostaten in beständiger, stark schüttelnder Bewegung erhielt. Auf diese Weise wurde der Sättigungspunkt in 1½ Stunden erreicht. Den Gehalt der Lösung bestimmte Smale auf dreierlei Weise: durch Ausfällen mit ammoniakalischer Silberlösung, mit Salzsäure und durch Wägen des Abdampfrückstandes. Letzteren Werth nennt er absolut genau.

In 100 cem. Wasser von 40° waren gelöst:

Nach der Methode Ludwig-Salkowski	0.0358 g
dem Ausfällen mit Salzsäure	0.0381
durch Bestimmung des Abdampfrückstandes	0.0420

Das Löslichkeitsverhältniss berechnet sich daraus zu 1 : 2400. Genauere Angaben über die Versuchsanordnung, die Art der benutzten Gläser u. s. w. macht Smale nicht, und die Anwendung der Ludwig-Salkowskischen Methode, sowie der Salzsäurefällung ohne Correcturen führen zu dem Schluss, dass dieser Bestimmung keine grosse Bedeutung beizumessen ist.

Die letzte Löslichkeitsbestimmung hat schliesslich Nicolaier²⁾ in der Weise ausgeführt, dass er die ungelöste Säure zurückwog. Er fand, dass in 100 cem. Wasser gelöst sind:

1) Beiträge zur Kenntniss der Lösungsbedingungen der Harnsäure im Harn. Centralblatt für Physiologie, 1895, Nr. 12.

2) Experimentelles und Klinisches über Urotropin. Zeitschrift für klinische Medicin, Bd. XXXVI, S. 366, 1899.

bei 18° 0,0062 g = 1:16 130
 „ 37° 0,0072 „ = 1:13 900.

Die Hauptergebnisse der bisherigen Untersuchungen sind auf nachstehender Tabelle übersichtlich zusammengestellt.

Tabelle 1.

Löslichkeit der Harnsäure in Wasser nach verschiedenen Autoren.

Temperatur	Bestimmungsmethode	Löslichkeitsverhältniss	In einem Liter sind gelöst Gramm Harnsäure	Anzahl der Liter, in denen ein Mol ¹⁾ = 468 g gelöst ist	Auter
kalt	—	1:10 000	0,100	1680	(Prout und Mitscherlich)
kalt	—	1:1720	0,581	289,3	Henry
20°	Lösung durch Kochen bereitet, 8 Tage lang auf 20° abgekühlt	1:14 800 bis 1:15 300	0,068 bis 0,065	2490 bis 2570	Bensch
18,5°	Lösung durch Kochen in Gefässen aus böhmischem Glase bereitet, 8 Tage lang auf 18,5° abgekühlt	1:10 075	0,699	1690	(Behrend und Roosen)
20°	Kurz dauernde Berührung fester Säure mit Lösung unter Durchleitung feuchter Luft bei der Bestimmungstemperatur. Titriren mit Kaliumpermanganat	1:16 700	0,060	2803	(Blarez und Demgès)
30°	Schütteln der festen Säure mit der Lösung bei der Bestimmungstemperatur. Wägen des Abdampfrückstandes	1:2400	0,420	400	Smale
18°	Lösung bei der Bestimmungstemperatur. Zurückwägen des ungelösten Rückstandes	1:16 130	0,062	2710	Nicolaier

¹⁾ W. Ostwald hat vorgeschlagen, an Stelle des unbequem langen Wortes „Grammmolekulargewicht“, d. h. das in Gramm ausgedrückte Molekulargewicht den kurzen Ausdruck „Mol.“ zu setzen.

Unsere Löslichkeitsversuche.

Unter Berücksichtigung der oben mitgetheilten älteren Bestimmungsmethoden und auf Grund zahlreicher eigener, in dieser Richtung angestellter Versuche halten wir für eine einwandfreie Versuchsanordnung folgende Gesichtspunkte für massgebend:

1. Verwendung reiner Harnsäure.
2. Verwendung möglichst reinen, kohlenstofffreien Wassers. Der Grad der Reinheit ist durch die elektrische Leitfähigkeit zu ermitteln.
3. Benutzung widerstandsfähiger Glasgeräte.
4. Die Lösung ist durch Schütteln fester Säure mit Wasser bei der Versuchstemperatur herzustellen.
5. Die Gehaltsbestimmung der Lösung hat möglichst bald nach Erreichung des Sättigungspunktes zu geschehen.
6. Der Gehalt der Lösung ist durch Rückwägen der nicht gelösten Säure zu bestimmen.

Da es für die Beurtheilung der von uns erhaltenen Resultate nöthig ist, die Massnahmen kennen zu lernen, die wir bei unseren Versuchen zur Erreichung dieser Bedingungen getroffen haben, und da diese auch bei den später zu beschreibenden Löslichkeitsversuchen mit den Salzen zur Anwendung kamen, seien dieselben hier eingehend mitgetheilt.

Versuchsanordnung. Ueber die von uns benutzten Präparate reiner Harnsäure ist bereits oben die Rede gewesen (Seite 3). Bei der Reinigung des Wassers war Folgendes zu beobachten:¹⁾ Das gewöhnliche destillirte Wasser enthält je nach der Art seiner Herstellung gewisse Stoffe in relativ grosser Concentration gelöst, sodass seine Verwendung zur Bestimmung der Löslichkeit so schwer löslicher Körper wie die Harnsäure nicht einwandfrei ist. Ausser den nicht flüchtigen Stoffen, welche von der Berührung mit dem Kühler, den Gefässwänden

¹⁾ Vergleiche: W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1893, S. 279. Ferner F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 111.

und den Fingern herrühren oder durch Ueberspritzen aus der Destillirblase in das Destillat gelangen, enthält das Wasser Kohlensäure, Ammoniak und andere flüchtige Stoffe, die vorher im Wasser enthalten waren und bei der Destillation mit übergehen oder während des Destillationsprocesses oder beim Aufbewahren in schlecht verschlossenen Gefässen aus der Luft des Laboratoriums absorbirt werden. Besonders das anfänglich übergehende Destillat ist, wie F. Kohlrausch angibt, sehr oft unreiner als der Vorrath im Destillirkolben. Die Concentration dieser Stoffe lässt sich annähernd aus der elektrischen Leitfähigkeit berechnen, da man weiss, dass die molekulare elektrische Leitfähigkeit der hier in Frage kommenden Neutralsalze in sehr grosser Verdünnung bei 18° ca. 115 beträgt. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des gewöhnlichen destillirten Wassers schwankt nach unseren Erfahrungen zwischen $3-10 \times 10^{-6}$, d. h. ein Würfel von 1 cm. Kantenlänge hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von $\frac{1}{3 \times 10^{-6}}$ bis $\frac{1}{10 \times 10^{-6}}$ Ohm. Dieselbe spezifische Leitfähigkeit hat eine Lösung der Neutralsalze in ganz reinem Wasser, wenn sie in $\frac{115}{3 \times 10^{-6}}$ bzw. $\frac{115}{10 \times 10^{-6}}$ ccm. oder ca. 38000 bzw. 11500 l im Ganzen 1 Mol der verschiedenen verunreinigenden Salze gelöst enthält. Den Gehalt an freier Kohlensäure kann man durch Titiren mit sehr verdünntem Barytwasser ermitteln. Nach Versuchen, die der Eine von uns anstellte,¹⁾ brauchten 300 ccm. destillirtes Wasser durchschnittlich 4 ccm. $\frac{1}{16}$ Barytwasser zur Neutralisation, was einer Concentration von 1 Mol CO_2 in 1200 l. entspricht. Hierbei sei noch bemerkt, dass nach W. Ostwald²⁾ das frisch destillirte Wasser, wenn man keine besonderen Massregeln dagegen getroffen hat, stets mehr Kohlensäure enthält, als dem Partialdruck derselben in der Luft entspricht. Bei der Berührung mit Luft entweicht

¹⁾ Theodor Paul. Untersuchungen über fractionirte Fällung. Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. XIV, S. 107 (1894).

²⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie, Bd. IV, S. 491, Referat 80.

allmählich die überschüssige Kohlensäure, wodurch die elektrische Leitfähigkeit des betreffenden Wassers vermindert wird.

Vergleichen wir nun mit der Concentration dieser im gewöhnlichen destillirten Wasser enthaltenen Stoffe die Menge der Harnsäure, welche in einer gesättigten Lösung enthalten ist und bei einem Löslichkeitsverhältniss von 1:39480 1 Mol in 6640 Litern beträgt, so finden wir, dass die Menge der fremden Salze ca. $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{2}$ dieser Harnsäure ausmacht und die Kohlensäure sogar in der fünffachen Menge vorhanden ist. Wenn auch die Neutralsalze starker Säuren im Allgemeinen keinen grossen Einfluss auf die Löslichkeit der Harnsäure ausüben werden, so vermögen doch diejenigen schwacher Säuren, wie z. B. kiesel-saure Alkalien und Erdalkalien, die Löslichkeit der Harnsäure merklich zu erhöhen, während ein Ammoniakgehalt, der in vielen Wässern vorkommt, sogar einen recht erheblichen Einfluss in dieser Richtung ausübt. Die freie Kohlensäure vermindert wegen der Rückdrängung der Dissociation der Harnsäure deren Löslichkeit. Bedenkt man ferner, dass die ersten Antheile des bei der Destillation übergehenden Wassers oft ganz besonders stark (Ammoniak!) verunreinigt sind, so sieht man, welcher Werth auf eine sachgemässe Prüfung des zu verwendenden Wassers gelegt werden muss, und dass die Löslichkeitsangaben, bei denen der Nachweis einer solchen Prüfung fehlt, nicht einwandfrei sind.

Zur Darstellung eines brauchbaren Wassers benutzten wir einen sogenannten Beindorf'schen Destillirapparat, wie solche in den Apotheken zum Destilliren aromatischer Wässer Verwendung finden. Dieser Apparat besitzt zwei Destillirblasen, eine äussere und eine innere, welche so angeordnet sind, dass die in der äusseren Blase entwickelten Wasserdämpfe durch die innere Blase streichen müssen, ehe sie in der Kühlschlange condensirt werden. In die äussere Destillirblase wurde Wasserleitungswasser gebracht, aus welchem durch Vermischen und längeres Stehenlassen mit überschüssiger Kalkmilch der grösste Theil der alkalischen Erden abgeschieden war. Mittelst eines Hebers konnte dieses Wasser je nach Bedarf aus den grossen Glasballons in die Blase übergeführt

werden. Um Ammoniak und andere flüchtige Basen zurück zu halten, befand sich in der äusseren Blase stets überschüssige reine Phosphorsäure. In die innere Blase wurde etwas Kalkmilch gebracht, um die mechanisch übergerissene Phosphorsäure und flüchtige Säuren zu neutralisiren. Da beim lebhaften Destilliren stets kleine Mengen Flüssigkeit in Form von kleinen Tröpfchen aus dem Destillirgefäss mit übergerissen werden, wurden zwischen dem Helm und die innere Destillirblase mehrere Lagen dünnen Baumwollstoffs ausgespannt. Der käufliche hydrophile Verbandstoff eignet sich hierzu ganz vortrefflich. Das überdestillirende Wasser wurde von Zeit zu Zeit auf seine elektrische Leitfähigkeit geprüft, da wir die Beobachtung machten, dass nicht nur das zuerst übergehende Wasser relativ stark verunreinigt war, sondern auch bei stetig fortschreitender Destillation ohne erkennbare Ursachen die elektrische Leitfähigkeit plötzlich stark anstieg, wodurch der ganze Vorrath unbrauchbar wurde. Es wurde nur solches Wasser benutzt, dessen spezifische Leitfähigkeit unmittelbar nach der Destillation ca. $0,5-0,8 \times 10^{-6}$ betrug.¹⁾ In gewöhnlichen Glasflaschen und beim Zutritt der atmosphärischen Luft ist Wasser von solcher Reinheit nicht lange haltbar, doch haben wir unser Ziel mit Hülfe eines Apparates erreicht, dessen Construction aus beistehender Zeichnung ersichtlich ist. Ein ca. 15 Liter fassender Kolben aus Jenaer Gerätheglas war mit einem viermal durchbohrten Korkstopfen verschlossen, der oben mit einer starken Schicht festen Paraffins überzogen war. Von den vier durch diesen Stopfen eingeführten Glasröhren diente die erste als Heber zum Einbringen und zur Entnahme des Wassers, die zweite zum Absaugen der Luft, die dritte zum Durchleiten kohlenstofffreier Luft und die vierte war S-förmig gebogen und trug oben ein Natronkalkrohr von 2 cm. Weite und 25 cm. Länge.

¹⁾ Das reinste Wasser wurde bisher von F. Kohlrausch und Ad. Heydweiller durch Destillation im Vacuum dargestellt. Dasselbe hatte bei 18° die spezifische Leitfähigkeit $0,04 \times 10^{-6}$. Bei Berührung mit der Luft steigerte sich die Leitfähigkeit in kurzer Zeit auf das Zehnfache. [Zeitschrift für physikal. Chemie Bd. 14. 317 (1894).]

Das zweite und vierte Rohr reichte bis unter den Stopfen, das erste und dritte bis auf den Boden der Flasche; alle vier konnten durch Quetschhähne abgeschlossen werden. Wie Kohlrausch gefunden hat, lässt sich der Gehalt des Wassers an flüchtigen Bestandtheilen durch Durchleiten kohlensäurefreier Luft beträchtlich vermindern. Nach den Versuchen, welche der Eine von uns in dieser Richtung angestellt hat, ging der Gehalt an Kohlensäure in 60 Liter Wasser durch 75-stündiges Durchleiten von kohlensäurefreier Luft von der Concentration 1 Mol in 1200 Litern auf Null zurück. Wir benutzten daher dieses Verfahren auch im vorliegenden Falle.

Nachdem das frisch destillirte Wasser in das grosse Aufbewahrungsgefäss übergeführt worden war, zeigte es in der Regel die spezifische Leitfähigkeit $0,8-1,0 \times 10^{-6}$. Nach 12- bis 24-stündigem Durchleiten kohlensäurefreier Luft sank dieselbe auf $0,7-0,9 \times 10^{-6}$, während 1 Tropfen ca. $\frac{1}{16}$ Barytwasser 300 ccm. des Wassers nach Zusatz von etwas Phenolphthalein sofort röthete. In unserem Aufbewahrungsgefäss hielt sich das Wasser in dieser Güte ca. 14 Tage, dann nahm allmählich die elektrische Leitfähigkeit zu, überschritt aber auch bei sechsmonatlichem Aufbewahren den Betrag von $1,4 \times 10^{-6}$ nicht. Für unsere Versuche wurde stets kohlensäurefreies Wasser mit einer durchschnittlichen spezifischen Leitfähigkeit von $0,8-1,0 \times 10^{-6}$ benutzt. Um ferner zu constatiren, welchen Einfluss die Berührung mit der atmosphärischen Luft beim Eingiessen in die zur Löslichkeitsbestimmung dienenden Gefässe und die mehr oder weniger lange Berührung mit den Stopfen und Gefässwandungen ausüben, wurden stets Kontrollbestimmungen in der Weise ausgeführt, dass neben den mit den zu lösenden Körpern beschickten Gefässen auch solche mit reinem Wasser rotirten, welches nach der jeweiligen Rotationsdauer auf seine Leitfähigkeit geprüft wurde.

Schliesslich sei noch kurz des Apparates Erwähnung gethan, welchen wir zur Herstellung kohlensäurefreier Luft benutzten. Es bestand aus 4 U-förmig gebogenen Glasröhren von 2,5 cm. innerer Weite, deren Schenkel 30 cm. lang

waren und die in einer mit Sand gefüllten Holzkiste standen. Diese Röhren waren mit feinkörnigem, staubfreiem Natronkalk gefüllt. Um die Luft vor dem Eintritt in dieselben zu entwässern und ein Zerfliessen des Natronkalkes zu verhindern, wurde noch je eine Gaswaschflasche mit concentrirter und verdünnter Schwefelsäure vorgelegt, welche gleichzeitig der Luft beigemengtes Ammoniak und andere Basen absorbirten. Da die Luft in den chemischen Arbeitsräumen immer mehr oder weniger stark verunreinigt ist und wie wir mehrmals constatiren konnten, eine nicht zu beseitigende Verunreinigung des Wassers herbeiführen kann, empfiehlt es sich, atmosphärische Luft mittelst einer durch das Fenster geführten Röhrenleitung dem Apparat zuzuführen. Um die durch den Luftstrom aus den Natronkalkröhren mitgerissenen Staubtheilchen unschädlich zu machen, schalteten wir zwischen diese und dem Aufbewahrungsgefäss noch zwei mit Wasser gefüllte Gaswaschflaschen ein. Damit eine möglichst vollkommene Befreiung der Luft von Kohlensäure erzielt wird, darf der Luftstrom nicht zu stark gemacht werden.

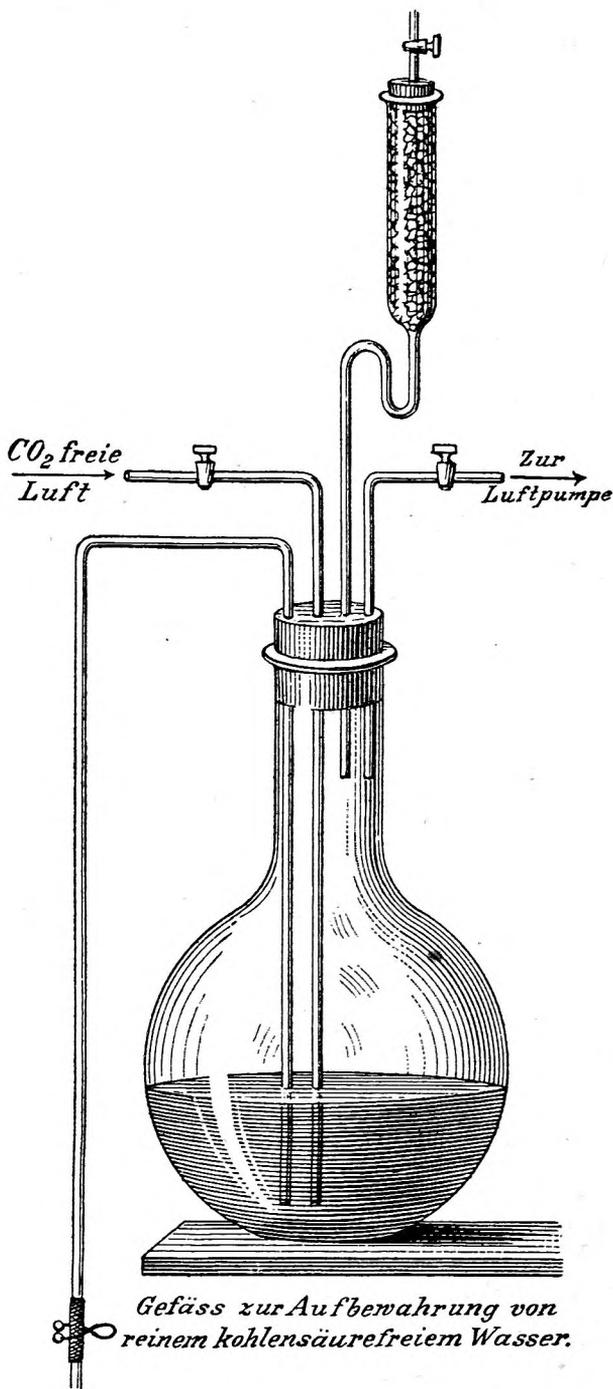
Für die Löslichkeits- und Gleichgewichtsversuche wurden ausschliesslich Gefässe aus Jenaer Gerätheglas benutzt. Am besten eigneten sich Erlenmeyer'sche Kölbchen von 100–800 ccm. Inhalt. Da auch von diesen Gefässen, wenn sie neu sind, an wässrige Lösungen etwas Alkali abgegeben wird, empfiehlt es sich, dieselben vor dem Gebrauch mit Wasserdampf zu behandeln. Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittelst Kork eine aufrechte Glasröhre befestigt ist. Auf diese kommen mit der Oeffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser: das verdichtete Wasser fliesst in den Trichter: hat sich zuviel dort angesammelt, so lässt man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen. (Abegg.). Eine Behandlung von 10 bis 15 Minuten pflegt ausreichend zu sein: alsdann bläst man sofort die Gläser durch einen Luftstrom trocken. ¹⁾ Aus gebrauchten

¹⁾ Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen. Leipzig 1893. Seite 295.

Gläsern lassen sich auf diese Weise auch die letzten Spuren von Verunreinigungen leicht entfernen.

Die für den Rotationsapparat bestimmten Kölbchen wurden mit sorgfältig gereinigten Kautschukstopfen verschlossen, über welche wir zur Sicherheit noch eine Kautschukkappe zogen, die mit einem straff ansitzenden Gummiring versehen war. Wenn nach beendeter Rotationszeit der Raum zwischen Kautschukkappe und Stopfen trocken ist, kann man sicher sein, dass keine Verbindung des Flascheninhaltes mit dem Wasser des Rotationsapparats stattgefunden hat. Die mit Wasser und Säure beschickten Kölbchen wurden in den Rotationsapparat eingelegt, welchen A. A. Noyes für Löslichkeitsbestimmungen konstruiert hat.¹⁾

Wir benutzten zwei derartige Apparate aus Zinkblech von 45 cm. Höhe, 45 cm. Breite und 70 cm. Länge, welche



Gefäß zur Aufbewahrung von reinem kohlendioxidfreiem Wasser.

1) Zeitschrift für physikalische Chemie 9, 606 (1892). Der Apparat ist auch abgebildet in W. Ostwald's physiko-chemischen Messungen Seite 212.

ca. 140 Liter Wasser fassten und in denen auf einer horizontal liegenden drehbaren Messingwelle mittelst starker Gummibänder eine Anzahl Erlenmeyer-Kölbchen befestigt werden konnten. Diese Welle wurde während der Versuchsdauer mit Hilfe eines kleinen Heissluftmotors¹⁾ langsam gedreht. Die Temperatur des Wassers wurde mit einem Ostwald'schen Thermoregulator geregelt und konnte bei der grossen Wassermasse bequem innerhalb 0.05° constant gehalten werden. Zu den Temperaturmessungen wurden in 1° -Grade getheilte Thermometer verwandt, die in der Glasbläserei von F. O. R. Götze in Leipzig hergestellt und von der Physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft waren.

Da man den Gehalt wässriger Harnsäurelösungen weder durch Abdampfen noch durch Titriren einwandfrei bestimmen kann, wogen wir die ungelöste Säure zurück. Auch bei Benutzung von Kolben von 800 ccm. Inhalt ist die Gewichts-differenz noch verhältnissmässig klein und es ist deshalb wichtig, diese Wägungen so exact wie möglich auszuführen und die Harnsäure stets unter denselben Bedingungen zu wägen. Es wurde deshalb dasselbe Verfahren eingeschlagen, welches der Eine von uns bereits bei Löslichkeitsbestimmungen organischer Säuren angewandt hat.²⁾ Das Sammeln und Wägen der im Wasser suspendirten Säure fand mit Hilfe des Gooch'schen Tiegels statt, welcher sich für diese Zwecke vorzüglich eignet.³⁾ Das Absaugen der Aufschwemmungen

1) Die Motorenfabrik von Louis Heinrici in Zwickau liefert diese Motoren in 7 verschiedenen Grössen von $\frac{1}{50}$ bis $\frac{1}{5}$ Pferdekraft zum Preis von 35—500 Mk. Diese Heissluftmotoren arbeiten bei einem minimalen Verbrauch an Leuchtgas wochen- und monatelang ausserordentlich stetig und sicher. Bei früheren Versuchen war z. B. ein solcher Motor 5 Monate lang Tag und Nacht thätig, ohne auch nur ein einziges Mal zu versagen.

2) Th. Paul. Untersuchungen über fractionirte Fällung. Zeitschrift für physikal. Chemie 14, 108 (1894).

3) Vergl. Th. Paul. Ueber den Gooch'schen Tiegel. Zeitschrift für analytische Chemie 31, 537 (1892).

geschah stets so rasch, dass die geringe Temperaturdifferenz zwischen Lösung und Zimmerluft ohne Einfluss war. Die letzten an den Gefässwandungen hängenden Säuretheilchen wurden mittelst des zuerst durchgelaufenen Filtrates in den Tiegel gebracht. Beim Trocknen wurde die Wärme vollkommen ausgeschlossen, die Tiegel wurden in grosse mit Phosphorpentoxyd beschickte Exsiccatoren gesetzt: schon nach 24 Stunden trat in der Regel Gewichtsconstanz ein. Auch vor dem Einbringen in die Rotationsgefässe wurde die Harnsäure über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Auf Grund dieser Versuchsanordnung haben wir eine grosse Reihe von Löslichkeitsbestimmungen ausgeführt, von denen wir die hauptsächlichsten folgen lassen.

Versuchsergebnisse.

1. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Rotationsdauer bei allen 4 Versuchen 48 Stunden. Temperatur 18°.

			Löslichkeits- Verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist
a	In 536,0 g Wasser waren gelöst	0,0860 g Harns.	1:6233	0,1604	1047
b	.. 522,0	0,0967	1:5399	0,1852	906,9
c	.. 516,0	0,0754	1:6842	0,1462	1150
d	.. 534,2	0,0834	1:6404	0,1562	1076
Mittel:			1:6220	0,1620	1045

2. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure von E. Merck, Darmstadt. Ausser durch Rückwägen der nicht gelösten Harnsäure wurde der Gehalt der Lösung durch Verdampfen des Filtrates in einer Platinschaale auf dem Wasserbade und Wägen des Rückstandes bestimmt. Temperatur 18°.

		Löslichkeits- Verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist	
a	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden				
	waren in 514.8 g Wasser gelöst	0.0160 g	1:32180	0.0311	5406
	300 ccm. des Filtr. hinterliessen Rückst.	0.0096 g	1:31250	0.0320	5250
b	Nach einer Rotationsdauer von 48 Stunden				
	waren in 702.9 g Wasser gelöst	0.0617 g	1:11400	0.0878	1914
	300 ccm. des Filtr. hinterliessen Rückst.	0.0213 g	1:14080	0.0710	2366
	Mittel aus den durch Rückwägen der ungelösten Säure ausgeführten Bestimmungen:		1:21790	0.0595	3660

3. Versuchsreihe. Löslichkeit der von uns aus dem Kaliumsalz dargestellten Harnsäure.

Ausser durch Rückwägen der nicht gelösten Harnsäure wurde der Gehalt der Lösung durch Verdampfen des Filtrates in einer Platinschale auf dem Wasserbade und Wägen des Rückstandes bestimmt. Temperatur 18°.

		Löslichkeits- Verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist	
a	Nach einer Rotationsdauer von 24 Stunden				
	waren in 637.5 g Wasser gelöst	0.0186 g	1:34270	0.0292	5757
	300 ccm. Filtrat hinterliessen Rückstand	0.0056 g	1:53570	0.0187	9000
b	Nach einer Rotationsdauer von 48 Stunden				
	waren in 674.5 g Wasser gelöst	0.0362 g	1:18630	0.0537	3130
	300 ccm. Filtrat hinterliessen Rückstand	0.0098 g	1:30610	0.0327	5142
	Mittel aus den durch Rückwägen der ungelösten Säure ausgeführten Bestimmungen:		1:26450	0.0415	4444

Aus diesen drei Versuchsreihen geht, wie auch schon von anderen Autoren beobachtet wurde, Folgendes hervor:

1. Die Löslichkeit der Harnsäure schwankt zwischen ziemlich weiten Grenzen je nach der Versuchsdauer.

2. Die Löslichkeit der Harnsäure nimmt mit der Zeit der Berührung von Wasser und Harnsäure zu.

3. Die Gehaltsbestimmung einer Harnsäurelösung durch Verdampfen auf dem Wasserbade und Wägen des Rückstandes ist unsicher.

Da bei schwerlöslichen Körpern der Sättigungspunkt viel schneller erreicht wird, wie bei leichtlöslichen, verkürzten wir die Rotationsdauer sehr bedeutend und erhielten folgende Resultate:

4. Versuchsreihe. Löslichkeit der von uns aus dem Kaliumsalz dargestellten Harnsäure. Temperatur 18°.

	Löslichkeitsverhältnis	100 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist
a. Nach einer Rotationsdauer von 75 Minuten			
waren in 690.9 g Wasser gelöst 0.0182 g	1:37960	0.0263	6384
b. Nach einer Rotationsdauer von 4½ Stunden			
waren in 506.3 g Wasser gelöst 0.0133 g	1:38070	0.0263	6403
	Mittel: 1:38015	0.0263	6394

Aus diesen beiden zufällig fast vollkommen übereinstimmenden Versuchen geht hervor, dass:

1. Der Sättigungspunkt einer Harnsäurelösung beim Schütteln der festen Säure mit Wasser schon nach 75 Minuten erreicht wird;

2. eine Löslichkeitszunahme in den ersten Stunden nicht bemerkbar ist.

Um uns über das Löslichkeitsverhältniss der Harnsäure noch grössere Sicherheit zu verschaffen, haben wir auf Grund dieser Erfahrungen noch folgende Versuchsreihen ausgeführt. Das zu diesen Versuchsreihen benutzte Wasser war mit ganz besonderer Sorgfalt hergestellt und besass die spezifische Leitfähigkeit $0,7 \times 10^{-6}$.

5. Versuchsreihe. Löslichkeit der von uns aus dem Kaliumsalz dargestellten Harnsäure. Temperatur 18°.

	Löslichkeits- verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist
a. Nach einer Rotationsdauer von 90 Minuten waren in 711.0 g Wasser gelöst 0.0179 g	1:39720	0.0252	6680
b. Nach einer Rotationsdauer von 3 Stunden waren in 687.5 g Wasser gelöst 0.0172 g	1:39970	0.0250	6723
	<u>Mittel: 1:39845</u>	<u>0.0251</u>	<u>6702</u>

6. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin. Um etwa vorhandene geringe Mengen leichter löslicher Stoffe zu entfernen, wurde die Säure einige Male mit reinem Wasser ausgewaschen und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Temperatur 18°.

	Löslichkeits- verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist
a. Nach einer Rotationsdauer von 60 Minuten waren in 705.0 g Wasser gelöst 0.0175 g	1:40290	0.0248	6776
b. Nach einer Rotationsdauer von 2½ Stunden waren in 692 g Wasser gelöst 0.0173 g	1:40000	0.0250	6728
	<u>Mittel: 1:40145</u>	<u>0.0249</u>	<u>6752</u>

7. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure von E. Merck, Darmstadt. Mit Wasser behandelt wie in der 6. Versuchsreihe. Temperatur 18°.

	Löslichkeits- verhältnis	In 1 Lit. Lösung sind enthalten Gramm Harns.	Anzahl der Lit. in denen 1 Mol Harns. gelöst ist
a. Nach einer Rotationsdauer von 90 Minuten waren in 715.0 g Wasser gelöst 0.0180 g	1:39720	0.0252	6680
b. Nach einer Rotationsdauer von 3 Stunden waren in 690.0 g Wasser gelöst 0.0172 g	1:40120	0.0249	6747
	<u>Mittel: 1:39920</u>	<u>0.0251</u>	<u>6714</u>

Fassen wir die Ergebnisse der Versuchsreihen 4, 5, 6 und 7, welche in Anbetracht der ausserordentlich geringen Löslichkeit der Harnsäure sehr gut untereinander übereinstimmen, zusammen, so erhalten wir als Mittel von

1 : 38015 (4. Versuchsreihe)

1 : 39845 (5.)

1 : 40145 (6.)

1 : 39920 (7.)

1 : 39480.

Bei 18° löst sich demnach die Harnsäure in reinem Wasser im Verhältniss 1 : 39480. In 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,0253 g Harnsäure enthalten oder in 6640 Litern der gesättigten Lösung ist ein Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst. Die Löslichkeitsgrenze wird schon nach 1 Stunde erreicht, wenn die feinvertheilte Säure mit Wasser geschüttelt wird.

4. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit und Affinitätsconstanten der Harnsäure.

Allgemeines.

Der Widerstand, welchen ein in Lösung befindlicher Elektrolyt dem Durchgange des elektrischen Stromes entgegengesetzt, hängt bei gleichbleibender Temperatur von der Concentration der Ionen und von deren Wanderungsgeschwindigkeit ab. Kennt man den Widerstand oder dessen reciproken Werth, die elektrische Leitfähigkeit, einer Lösung und die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen, so lässt sich bei binären Elektrolyten, d. h. solchen Stoffen, die in zwei Ionen zerfallen, fast stets die Concentration der Ionen oder was auf dasselbe hinauskommt, der Antheil der gelösten Substanz, welcher in Ionen zerfallen ist, der Dissociationsgrad berechnen. Eine wässrige Harnsäurelösung enthält, wie schon oben auseinandergesetzt wurde, im Wesentlichen Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und primäre Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_1O_3$ -Ionen). Da die Wanderungsgeschwindigkeit der Wasserstoff-Ionen bekannt ist und die der primären Harnsäure-Ionen sich entweder, wie W. Ostwald gezeigt hat, aus der Analogie mit anderen Säuren

ermitteln oder aus der elektrischen Leitfähigkeit der primären harnsauren Salze bei grosser Verdünnung berechnen lässt, brauchen wir nur noch die elektrische Leitfähigkeit einer Harnsäurelösung zu bestimmen, um deren Dissociationsgrad kennen zu lernen.

Nun ist aber der Dissociationsgrad eine Function der Concentration der Lösung und nimmt im Allgemeinen zu, je verdünnter dieselbe wird, man müsste demnach eine sehr grosse Anzahl von Leitfähigkeitsbestimmungen ausführen, um für alle Concentrationen einen annähernd richtigen Werth zu erhalten.

Wie indessen W. Ostwald nachgewiesen hat,¹⁾ lässt sich für schwach dissociirte binäre Elektrolyte aus deren elektrischer Leitfähigkeit in wässriger Lösung eine von der jeweiligen Concentration derselben unabhängige Dissociationsconstante berechnen und es genügen nur wenige Bestimmungen bei verschiedenen Concentrationen, ja, streng genommen, nur eine einzige, um ein richtiges Bild vom Dissociationsverlauf durch alle Concentrationen hindurch zu erhalten. Die betreffende Gleichung, auf deren Begründung hier nicht näher eingegangen werden kann, lautet:

$$k = \frac{u_v^2}{u_\infty - u_v} \cdot v$$

In derselben ist k die Dissociationsconstante, u_v die molekulare elektrische Leitfähigkeit der wässrigen Lösung bei einer beliebig zu wählenden Concentration, v die Anzahl der Liter der Lösung, welche 1 Mol des Elektrolyten gelöst enthalten, und u_∞ die molekulare Leitfähigkeit desselben Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung. Dieses u_∞ lässt sich nur in sehr wenigen Fällen durch direkte Messung bestimmen. Da sich dieser Werth additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen zusammensetzt und diese mit grosser Genauigkeit ermittelt werden können, wird er praktisch stets aus denselben berechnet. Die Dissociationsconstante bietet den grossen Vortheil, dass man mit Hülfe derselben das Verhält-

¹⁾ W. Ostwald, Ueber die Dissociationstheorie der Elektrolyte Zeitschrift für physikalische Chemie 2, 270 (1888).

miss $\frac{uv}{u_x}$, d. h. den Dissociationsgrad des Elektrolyten für jede beliebige Concentration der Lösung berechnen kann. Diese Beziehungen werden ohne Weiteres klar, wenn wir die obige Gleichung in folgender Weise umformen:

$$\left(\frac{uv}{u_x}\right)^2 = k \left(1 - \frac{uv}{u_x}\right) v$$

Ist die Dissociationsconstante k bekannt, und bezeichnen wir den jeweiligen Dissociationsgrad $\frac{uv}{u_x}$, welcher in der Regel mit zunehmender Verdünnung wächst, mit m , so erhalten wir die einfache quadratische Gleichung

$$m^2 = k(1 - m) v$$

Multipliziert man den Werth von m mit 100, so erhält man den Dissociationsgrad, d. h. den in Ionen zerfallenen Antheil direkt in Procenten der gelösten Substanz.

Da der Dissociationsgrad einer Säure oder Base das allein richtige Maass für deren «Stärke» oder ihre chemische Reactionsfähigkeit ist, hat man die Dissociationsconstante auch mit den Namen Affinitätsconstante oder Affinitätsgrösse belegt. Es ist ohne Weiteres ersichtlich, dass die Bestimmung dieser Grösse für das Verhalten der Harnsäure in wässrigen Lösungen, für die Gleichgewichte ihrer Salze bei Gegenwart anderer Säuren, für die Bildung primärer und secundärer Salze etc. von grosser Wichtigkeit ist. Da die Harnsäure sich so ausserordentlich wenig im Wasser löst und ihrem chemischen Verhalten nach eine sehr schwache Säure ist, bietet die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der wässrigen Lösungen mancherlei Schwierigkeiten. Vor Allem liegt dies daran, dass die spezifische Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers von derjenigen der Lösung bei Säuren nicht in der Weise in Abzug gebracht werden kann, wie bei Neutralsalzen. Wenn auch bei schwachen Säuren bei Gegenwart von geringen alkalischen Verunreinigungen oder Carbonaten in dem zur Lösung benutzten Wasser wegen der

Hydrolyse keine vollständige Salzbildung eintreten kann, so lässt sich doch auch nicht mit Sicherheit sagen, inwieweit die elektrische Leitfähigkeit der Harnsäure durch derartige Verunreinigungen beeinflusst wird. Wenn es sich um Concentrationen von 1000 Litern für 1 Mol Substanz handelt, kann eine Correctur in Bezug auf die spezifische Leitfähigkeit des zur Lösung verwandten Wassers vernachlässigt werden; im vorliegenden Falle beträgt aber die Verdünnung ca. 6600 Liter, so dass bei der spezifischen Leitfähigkeit $1,0 \times 10^{-6}$ eines schon sehr reinen Wassers die Correctur für das Wasser 6,6 Einheiten ausmacht, d. h. ca. den 6. Theil der ca. 37 betragenden molekularen Leitfähigkeit der Harnsäurelösung.

Versuchsordnung.

Wir benutzten für unsere Bestimmungen ausschliesslich die Wechselstrommethode F. Kohlrausch's in der von W. Ostwald angegebenen Form.¹⁾ Das Widerstandsgefäss bestand aus einem cylindrischen Glasgefäss von 5 cm. Durchmesser und 10 cm. Höhe, welches oben geschlossen war und einen ca. 8 mm. weiten, ca. 11 cm. langen Tubus trug. Die $4\frac{1}{2}$ cm. langen und $3\frac{1}{2}$ cm. breiten Platinelektroden, deren Zuleitungsdrähte seitlich eingeschmolzen waren, standen senkrecht und hatten einen Abstand von ca. 0,6 cm. Ausserdem benutzten wir noch ein zweites ähnlich construirtes Gefäss, welches 2 Röhren trug und die Durchleitung kohlensäurefreier Luft gestattete. Beide Gefässe bestanden aus Jenaer Röhrenglas und hatten wochenlang mit öfters gewechseltem heissem Wasser angefüllt gestanden. Zum Platiniren der Elektroden benutzten wir eine ca. 3%ige wässrige Lösung des käuflichen Platinchlorids mit einem Zusatz von ca. $1 \cdot 10^{-6}$ Bleiacetat, wie dies von Lummer und Kurlbaum vorgeschlagen wurde.

Wir verfahren einmal in der Weise, dass wir die Harnsäure direkt im Leitfähigkeitsgefäss auflösten und von Zeit zu Zeit die elektrische Leitfähigkeit ermittelten, das andere

¹⁾ Vergl. W. Ostwald, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, Leipzig 1893, Seite 265 ff.

Mal bereiteten wir die Lösung in einem besonderen Gefäss durch Rotation einer wässrigen Aufschwemmung und führten mittelst eines Hebers¹⁾ die abgesetzte Lösung in das Leitfähigkeitsgefäss über und schliesslich benutzten wir die von den Löslichkeitsversuchen herrührenden Filtrate. Die erste Methode hat zwar den grossen Vortheil, dass eine längere Berührung mit den Wänden eines zweiten Gefässes und dessen Stopfen, das Ueberführen der Lösung mit dem Heber bezw. Umgiessen der Lösung vermieden wird, wodurch immer geringe Verunreinigungen in die Lösung gelangen, doch haben wir andererseits im Laufe unserer Untersuchungen die Beobachtung gemacht, dass die mit Platinschwarz überzogenen Elektroden schon nach kurzer Zeit eine sehr störende Zersetzung der Harnsäurelösung bewirken. Ueber diesen Punkt wird weiter unten noch ausführlicher die Rede sein. Der Verlauf dieser Versuche wird durch nachstehende Protokolle am besten illustriert.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass für diese Versuche nur solche Harnsäure zur Verwendung kam, welche wiederholt mit reinem Wasser durch Decantiren ausgewaschen worden war. Für die in Bezug auf die spezifische Leitfähigkeit des Wassers anzubringende Correctur wurde nicht der Werth benutzt, welchen das direkt aus dem Vorrathsgefäss entnommene Wasser besass, sondern die spezifische Leitfähigkeit des Wassers, welches bei einem blinden Versuch denselben Manipulationen wie die Harnsäurelösung unterworfen worden war.

Alle Bestimmungen wurden bei 18° ausgeführt. Als Einheit ist das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm. Länge und 1 cm. Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Versuchsergebnisse.

1. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Harnsäurelösungen, welche im Leitfähigkeits-

¹⁾ Wir benutzten dazu einen sogenannten «Giftheber». Vergl. E. Kohlrausch u. L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte Leipzig 1898. Seite 132.

gefäss selbst bereitet wurden. In das Leitfähigkeitsgefäss wird reines Wasser von der specifischen Leitfähigkeit $1,04 \times 10^{-6}$ gebracht und nach der Einstellung der Versuchstemperatur (18°) mit der Pipette etwas von einer mit demselben Wasser bereiteten Harnsäureaufschwemmung zugesetzt. Die Zeit (t) ist vom Einfließen der Harnsäureaufschwemmung ab gerechnet. Da hier die absoluten Leitfähigkeitszahlen nicht in Betracht kommen, sind der Einfachheit wegen die Werthe des Abschnittes a auf der Messbrücke in Millimetern angegeben. Zu allen 3 Versuchen diente die Harnsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin.

1. Versuch.

	t	a = Millimeter
	3 Minuten	88,6
	55	102,1
2 Stunden	40	104,1
3	25	106,1
4	10	107,6
17	—	177,0
29	—	380,0

2. Versuch. Dasselbe Leitfähigkeitsgefäss wie bei Versuch 1.

	t	a = Millimeter
5 Stunden	30 Minuten	114,1
21	30	155,0
45	30	454,0

3. Versuch. Ein anderes Leitfähigkeitsgefäss wie bei Versuch 1 und 2.

	t	a = Millimeter
	3 Minuten	106,5
	10	122,0
	25	126,5
	40	130,0
4 Stunden	—	132,5
4	30	134,0
6	—	137,0
21	—	144,0
24	—	153,0
28	—	157,5

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Harnsäureaufschwemmung beständig zunimmt, und dass sich nicht mit Sicherheit feststellen lässt, wann der Sättigungspunkt erreicht ist. Ausserdem sei noch bemerkt, dass die Leitfähigkeit um einige Millimeter zurückging, wenn die klar abgesetzte Lösung aufgeschüttelt wurde. Für die Ursache dieser Erscheinung vermögen wir keine einwandfreie Erklärung abzugeben. Die in den beiden Tabellen gegebenen Zahlen beziehen sich auf die frisch aufgeschüttelten Lösungen. Ausserdem bemerkten wir, dass die elektrische Leitfähigkeit einer Lösung um so schneller zunahm, je öfter sie umgeschüttelt wurde.

2. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Harnsäurelösungen, welche in einem Kolben durch Rotiren einer Harnsäureaufschwemmung hergestellt und nach dem Absitzen der gröberen Theilchen mittelst eines Hebers in das Leitfähigkeitsgefäss übergeführt wurden.

Zu allen 4 Versuchen wurde Harnsäure von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, benutzt.

Rotationsdauer	Spec. Leitfähigkeit des denselben Manipulationen in einem blinden Versuch unterworfenen Wassers	Abzug für das Wasser	Molekulare Leitfähigkeit ohne Abzug des Wassers	Molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Wassers
a 1 Stunde	0.95×10^{-6}	6.30	37.34	31.04
b 1 30 Minuten	0.95×10^{-6}	6.30	39.11	32.81
c 2 Stunden —	0.95×10^{-6}	6.30	39.11	32.81
d 5 30	1.20×10^{-6}	7.96	40.33	32.37
		Mittel:	38.97	32.26

3. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Harnsäurelösungen, welche in einem Kolben durch Rotiren einer Harnsäureaufschwemmung hergestellt und nach dem Absitzen direkt in das Leitfähigkeitsgefäss eingegossen wurden. Zu beiden Versuchen benutzten wir die von uns aus dem Kalisalz dargestellte Säure.

Rotationsdauer	Spec. Leitfähigkeit des denselben Manipulationen in einem blinden Versuch unterworfenen Wassers	Abzug für das Wasser	Molekulare Leitfähigkeit ohne Abzug des Wassers	Molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Wassers
a 75 Minuten	1.17×10^{-6}	7.76	40.19	32.43
b $4\frac{1}{2}$ Stunden	1.18×10^{-6}	7.76	38.48	30.72
		Mittel:	39.34	31.58

4. Versuchsreihe. Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wässriger Harnsäurelösungen, welche in einem Kolben durch Rotiren einer Harnsäureaufschwemmung hergestellt und durch den Gooch'schen Tiegel abfiltrirt wurden. Die zuerst durchgelaufenen Anthelle des Filtrats wurden nur zum Ausspülen des Leitfähigkeitsgefässes benutzt. Zu Versuch a wurde Harnsäure von E. Merck, Darmstadt, und zu b und c die von uns aus Kalisalz dargestellte Harnsäure benutzt.

Rotationsdauer	Spec. Leitfähigkeit des denselben Manipulationen in einem blinden Versuch unterworfenen Wassers	Abzug für das Wasser	Molekulare Leitfähigkeit ohne Abzug des Wassers	Molekulare Leitfähigkeit nach Abzug des Wassers
a 1 Stunde	1.0×10^{-6}	6.64	40.66	34.02
b $1\frac{1}{2}$ Stunden	1.0×10^{-6}	6.64	37.11	30.47
c 3	1.0×10^{-6}	6.64	40.80	34.16
		Mittel:	39.52	32.88

Während in den einzelnen Versuchsreihen die Werthe oft erheblich differiren, stimmen die Mittelwerthe unter Berücksichtigung der schwierigen Verhältnisse ganz vorzüglich überein. Obwohl den niedrigsten Werthen die grössere Wahrscheinlichkeit zugesprochen werden muss, halten wir es doch für zweckmässig, aus allen drei Versuchsreihen das Mittel zu ziehen und künftigen Berechnungen zu Grunde zu legen. Da die Harnsäure eine so schwache Säure ist, glauben wir den thatsächlichen Verhältnissen am nächsten zu kommen, wenn wir bei Berechnung der molekularen Leitfähigkeit die spezifische Leitfähigkeit des Wassers gänzlich in Abzug bringen. Um aber eine Kritik der Zahlen zu ermöglichen, haben wir die

jeweilige spezifische Leitfähigkeit des Wassers angegeben und die Rechnung auf beide Arten ausgeführt.

Molekulare elektrische Leitfähigkeit gesättigter wässriger Harnsäurelösungen.

Versuchsreihe	Ohne Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers	Nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers
2	38.97	32.26
3	39.34	31.58
4	39.52	32.88
Mittel:	39.28	32.24

Berechnung der Affinitätsconstanten der Harnsäure in wässriger Lösung.

Wie schon oben bemerkt wurde, lautet die von W. Ostwald für die Berechnung der Affinitätsconstanten aufgestellte Gleichung:

$$\frac{u_v^2}{u_\infty (u_\infty - u_v) v} = k,$$

in welcher wir u_v und v kennen und u_∞ noch zu bestimmen haben. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer wässrigen Harnsäurelösung setzt sich additiv aus der Wanderungsgeschwindigkeit des Wasserstoff-Ions und derjenigen des primären Harnsäure-Ions ($C_5H_3N_4O_3$ -Ions) zusammen. Erstere beträgt nach F. Kohlrausch¹⁾ bei 18° 318. Zur Berechnung der letzteren benutzen wir die molekulare elektrische Leitfähigkeit des primären harnsauren Natriums und Kaliums in grosser Verdünnung bei 18°.

Primäres harnsaures Natrium:

$$u_{2315} = 63.0 \quad u_{2359} = 64.2$$

$$\text{Mittel: } u_{2337} = 63.6$$

1) Eine übersichtliche Zusammenstellung der Wanderungsgeschwindigkeiten einer grösseren Anzahl von Ionen bei 18° findet sich bei F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, 1898, Seite 200.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Natrium-Ions bei derselben Verdünnung beträgt nach F. Kohlrausch 43.3, folglich bleiben für das primäre Harnsäure-Ion ($C_5H_3N_4O_3$ -Ion) $63.6 - 43.3 = 20.3$ bei einer Verdünnung von ca. 2300 Liter.

Primäres harnsaurer Kalium:

$$\begin{aligned} u_{1250} &= 84.8 & u_{1250} &= 83.3 \\ \text{Mittel: } u_{1250} &= 84.1 \end{aligned}$$

Die Wanderungsgeschwindigkeit des Kalium-Ions bei derselben Verdünnung beträgt nach F. Kohlrausch 63.8, folglich bleiben für das primäre Harnsäure-Ion ($C_5H_3N_4O_3$ -Ion) $84.1 - 63.8 = 20.3$ bei einer Verdünnung von ca. 1250 Liter.

Da die Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen von 1250 Liter zu 2300 Liter nur sehr gering ist — sie beträgt z. B. beim Essigsäure-Ion nur 0.2 Einheiten —, so ist die Uebereinstimmung der aus dem Natrium- und Kaliumsalz berechneten Wanderungsgeschwindigkeiten für das primäre Harnsäure-Ion eine ganz vorzügliche zu nennen. Die Zunahme der Wanderungsgeschwindigkeit des Essigsäure-Ions von 2000 Liter bis zur unendlichen Verdünnung beträgt 0.9 Einheiten und wir werden daher der Wahrheit sehr nahe kommen, wenn wir die Wanderungsgeschwindigkeit des primären Harnsäure-Ions ($C_5H_3N_4O_3$ -Ions) bei $18^\circ = 21$ setzen. Der Werth μ_x nimmt in Folge dessen für die Harnsäure in wässriger Lösung bei 18° den Werth $318 + 21 = 339$ an.

Setzen wir in obiger Gleichung $\mu_x = 339$, so erhalten wir für die Affinitätsconstante der Harnsäure in wässriger Lösung bei 18° :

für $\mu_{6610} = 39.28$ (ohne Abzug der Leitfähigkeit des zur Lösung angewandten Wassers) $k = 0,0000229$ oder für den hundertmal grösseren Werth $K = 0,00229$:

für $\mu_{6610} = 32.24$ (nach Abzug der Leitfähigkeit des zur Lösung angewandten Wassers) $k = 0,0000151$ oder für den hundertmal grösseren Werth $K = 0,00151$. Dieser letztere Werth soll späteren Rechnungen zu Grunde gelegt werden.

Der Dissociationsgrad $m = \frac{\mu_y}{\mu_x}$ beträgt für eine gesättigte

wässrige Harnsäurelösung 0,116 ohne Abzug und 0,095 nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers oder es sind 11,6^o bzw. 9,5^o der Harnsäure in einer gesättigten wässrigen Lösung in das Wasserstoff-Ion (H-Ion) und in das primäre Harnsäure-Ion ($C_5H_3N_4O_3$ -Ion) zerfallen. Da in 1 Liter der bei 18^o gesättigten wässrigen Lösung $\frac{1}{6630}$ Mol Harnsäure enthalten sind, beträgt die Concentration der Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und der primären Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_4O_3$ -Ionen) je 0,0000175 bzw. 0,0000143 Mol und die der nicht dissociirten Harnsäuremolekeln 0,0001331 bzw. 0,0001363 Mol.

5. Die Zersetzung der Harnsäure in wässriger Lösung.

Wie schon früher von anderen Autoren gefunden worden war und auch durch unsere Löslichkeitsbestimmungen bestätigt wurde, erleidet die Harnsäure in wässriger Lösung gewisse Umwandlungen oder Zersetzungen, welche mit der Zeit zunehmen und eine Erhöhung der Löslichkeit zur Folge haben. Welcher Art diese Vorgänge sind, lässt sich gegenwärtig noch nicht mit Bestimmtheit sagen, doch wollen wir an dieser Stelle einige Angaben machen, die sich aus der elektrischen Leitfähigkeit ergeben und für weitere Untersuchungen nach dieser Richtung als Anhaltspunkte dienen können. Aus der ersten Versuchsreihe der Leitfähigkeitsversuche geht hervor, dass die Zersetzung der Harnsäure eine Vermehrung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge hat. Dies kann entweder darauf beruhen, dass die Zahl der Ionen vermehrt wird, oder Ionen mit grösserer Wanderungsgeschwindigkeit entstehen. Da in einer Harnsäurelösung aber der weitaus grössere Theil der Elektrizität von den Wasserstoff-Ionen transportirt wird und Ionen mit grösserer Wanderungsgeschwindigkeit nicht bekannt sind, kann mit Sicherheit auf eine Vermehrung der Ionen in der Lösung geschlossen werden. Dass diese Vermehrung der Ionen nicht unbedeutend ist, geht aus der Thatsache hervor, dass im ersten Versuch der Schlitten der Messbrücke innerhalb 29 Stunden von 88,6 auf 380 Millimeter verschoben werden musste d. h. es fand eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit um das ca. 6¹/₂fache

statt. Andererseits beobachteten wir, dass die elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten, filtrirten Harnsäurelösung beim Aufbewahren im Leitfähigkeitsgefäss abnahm. So betrug z. B. die molekulare Leitfähigkeit einer solchen Lösung

sofort gemessen	40,80
nach 30 Minuten	38,44
.. 2 Stunden	22,44
.. 15 ¹ / ₂ ..	29,44
.. 23 ..	28,66

Um festzustellen, ob jede wässrige Harnsäurelösung beim Aufbewahren dieselbe schnelle Zersetzung zeigt oder ob hierbei die mit Platinschwarz überzogenen Elektroden eine Rolle spielen, stellten wir eine neue filtrirte Lösung her und bestimmten deren molekulare Leitfähigkeit sogleich nach dem Filtriren. Sie betrug 40,66. Dieselbe im Leitfähigkeitsgefäss aufbewahrte Lösung ging nach 14¹/₂ Stunden auf 30,88 herab, während die Messung an einer in einem Glasköllchen aus Jenaer Gerätheglas ebensolange aufbewahrten Probe den beinahe unveränderten Werth 40,46 ergab.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die mit Platinschwarz überzogenen Elektroden die Zersetzung der Harnsäure sehr beschleunigen. Dieser Umstand ist bei der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit harnsäurehaltiger Lösungen wohl zu beachten. Ob die durch das Platinschwarz verursachte Zersetzung eine andere ist, als die durch das Wasser allein hervorgerufene, entzieht sich unserer Beurtheilung. Die Thatsache, dass in der filtrirten Lösung die Zersetzung mit einer Verminderung der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht, steht mit deren Vermehrung in der wässrigen Aufschwemmung in keinem Widerspruch, da im letzteren Falle ein Ueberschuss fester Säure vorhanden ist, der in dem Maasse in Lösung gehen kann, wie die gelösten Harnsäuremolekeln zersetzt werden. Hierfür spricht auch die oben erwähnte Thatsache, dass die Leitfähigkeit einer Aufschwemmung um so schneller zunimmt, je öfter sie umgeschüttelt wird.

6. Schlussfolgerungen.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen können wir kurz dahin zusammenfassen:

1. Im Gegensatz zu den bisherigen Bestimmungen, nach denen das Löslichkeitsverhältniss der Harnsäure in Wasser bei Zimmertemperatur 1:10075 (Behrend und Roosen) bis 1:16700 (Blarez und Denigès) beträgt, konnten wir feststellen, dass sich die Harnsäure in reinem Wasser bei 18° im Verhältniss 1:39480 löst. In 1 Liter der gesättigten Lösung sind 0,0253 g Harnsäure enthalten oder in 6640 Litern der gesättigten Lösung ist ein Mol — 168,2 g Harnsäure gelöst.

2. Die Löslichkeitsgrenze wird schon nach 1 Stunde erreicht, wenn die feinvertheilte Harnsäure mit Wasser geschüttelt wird.

3. Durch Abkühlen der heissgesättigten Lösung lässt sich wegen der leichten Zersetzung der Harnsäure deren Löslichkeitsgrenze nicht bestimmen.

4. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit einer gesättigten wässrigen Harnsäurelösung beträgt bei 18° 39,28 ohne Berücksichtigung der specifischen Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers und 32,24 nach Abzug der specifischen Leitfähigkeit desselben.

5. Die Wanderungsgeschwindigkeit des primären Harnsäure-Ions ($C_5H_3N_4O_3$ -Ions) beträgt in wässriger Lösung bei 18° 21.

6. Die molekulare Leitfähigkeit der Harnsäure in wässriger Lösung bei unendlicher Verdünnung (μ_∞) beträgt bei 18° 339.

7. Die Affinitäts- oder Dissociationsconstante der Harnsäure in wässriger Lösung beträgt bei 18° $K=0,000229$ ohne Berücksichtigung der specifischen Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers und $K=0,000151$ nach Abzug der specifischen Leitfähigkeit desselben.

8. In einer gesättigten wässrigen Lösung sind 41,6° o (ohne Abzug des Wassers) bezw. 9,5° o (nach Abzug des Wassers) der gelösten Harnsäure in Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und primäre Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_4O_3$ -Ionen) dissociirt.

9. In 1 Liter der bei 18° gesättigten wässrigen Lösung beträgt die Concentration der Wasserstoff-Ionen (H-Ionen) und

der primären Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_4O_3$ -Ionen) je 0,0000175 Mol (ohne Abzug des Wassers) bzw. 0,0000143 Mol (nach Abzug des Wassers). Die Concentration der nicht dissociirten Harnsäuremolekeln beträgt 0,0001331 bzw. 0,0001363 Mol.

10. Die Angaben älterer Autoren, dass sich die Harnsäure bei längerer Berührung mit Wasser zersetzt und in Folge dessen die Löslichkeit grösser wird, konnten wir bestätigen.

11. Die mit Platinschwarz überzogenen Elektroden beschleunigen die Zersetzung der Harnsäure, und zwar in der Weise, dass die elektrische Leitfähigkeit der Lösung vermindert wird. Befindet sich feste Harnsäure als Bodenkörper in der Lösung, so wird deren Leitfähigkeit vermehrt.

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie in Leipzig begonnen und im chemischen Laboratorium in Tübingen fortgesetzt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. E. Beckmann und Herrn Prof. Dr. Freiherrn von Pechmann auch an dieser Stelle unseren Dank für das Interesse an diesen Untersuchungen auszusprechen.