

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.

(Der Redaction zugegangen am 9. September 1900.)

2. Abhandlung: Die vermeintliche Leichtlöslichkeit der Harnsäure in wässerigen Lösungen starker Säuren.

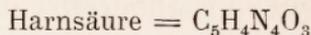
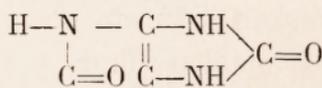
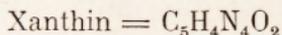
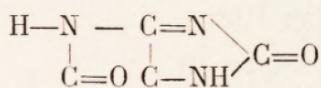
(Inhaltsangabe: 1. Theoretisches: Das Verhalten von Harnsäurederivaten als amphotere Elektrolyte. — Die Anwendung der Theorie von der elektrolytischen Dissociation auf das Verhalten der Harnsäure in wässerigen Lösungen starker Säuren. 2. Löslichkeitsversuche: Löslichkeit der Harnsäure in normaler Salzsäure und Schwefelsäure. — Löslichkeit der Harnsäure in ca. 4- und 6fach normaler Salzsäure und Schwefelsäure. 3. Schlussfolgerungen.)

1. Theoretisches.

In der Litteratur findet sich öfters die Angabe, dass Harnsäure in verdünnter Salzsäure leichter löslich sei, als in Wasser. Diese Angabe scheint sich auf eine ältere Untersuchung zu stützen, welche aufzufinden uns nicht gelungen ist; sie findet sich, ohne Citat, in Fehling's Handwörterbuch der Chemie (1878, Band III, S. 584), in Ladenburg's Handwörterbuch (1893, Band V, S. 7); neuere Autoren, z. B. Rüdel (Arch. für experimentelle Pathologie Band XXX) und Smale (Centralblatt für Physiologie Band IX, Nr. 12), nehmen sie als erwiesen an, ohne Quellen anzugeben. Dagegen fehlt die Angabe in dem älteren Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorf und Wöhler (1848), in Berzelius-Wöhler's Lehrbuch der Chemie (1840) sowie in den neueren Lehr-

und Handbüchern von Beilstein, Bunge, Neumeister, Hammarsten und Hoppe-Seyler. Zabelin [Annalen der Chemie und Pharm., Supplement II, S. 313 (1863)] sagt ausdrücklich, dass ein Gehalt des Wassers an Salzsäure auf das Lösungsvermögen für Harnsäure keinen Einfluss habe.

Von vornherein erscheint die grössere Löslichkeit der Harnsäure in wässrigen Mineralsäuren nicht unwahrscheinlich, weil sie sich auf die Analogie mit nahe verwandten Körpern, Xanthin, Guanin, Theobromin, stützt. Von diesen Verbindungen wissen wir, dass sie sich starken Säuren gegenüber wie schwache Basen und zu starken Basen wie schwache Säuren verhalten, dass sie also als negative Anionen auftretend positive Wasserstoff-Ionen und als positive Kationen negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) zu bilden vermögen. Die Gleichgewichte, welche in den wässrigen Lösungen solcher Stoffe auftreten, sind von Georg Bredig¹⁾ näher untersucht worden; er nannte derartige Körper, welche gleichzeitig sowohl saure, wie basische Natur zeigen können, amphotere Elektrolyte. Betrachten wir z. B. das Xanthin $C_5H_4N_4O_2$, dessen chemisches Verhalten allgemein durch nachstehende Constitutionsformel ausgedrückt und dessen Verwandtschaft mit Harnsäure, durch die daneben gesetzte Formel derselben veranschaulicht wird.



Einmal geht die elektrolytische Dissociation in der Weise vor sich, dass positive Wasserstoff-Ionen und negative $C_5H_3N_4O_2$ -Ionen gebildet werden, d. h. das Xanthin functionirt als Säure. Da indessen die Concentration der H-Ionen nur sehr gering ist, sind die Salze sehr stark hydrolytisch gespalten; eine wirkliche Salzbildung, d. h. die Bildung einer grösseren Menge negativer $C_5H_3N_4O_2$ -Ionen kommt nur dann zu Stande, wenn durch einen starken Ueberschuss von Lauge die Dissociation

1) G. Bredig, Ueber amphotere Elektrolyte und innere Salze.

Zeitschrift für Elektrochemie 6, 33 (1899).

des Wassers sehr zurückgedrängt wird.¹⁾ Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den in unserer ersten Abhandlung erwähnten secundären harnsauren Salzen, welche ebenfalls nur in stark alkalischer Lösung zu existiren vermögen. Die Bildung von negativen Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) geht wahrscheinlich in derselben Weise wie beim Ammoniak NH_3 vor sich, welches in wässriger Lösung durch Anlagerung von H_2O und durch die Umwandlung des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwerthigen, in Ammoniumhydroxyd NH_4OH übergeht, das theilweise in positive Ammonium-Ionen (NH_4 -Ionen) und negative Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) dissociirt ist. Analog würde die Stickstoffbase Xanthin $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$ durch Anlagerung von H_2O in $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ übergehen, dessen Ionen das positive $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ -Ion und das negative Hydroxyl-Ion (OH-Ion) sind. Die Concentration der Hydroxyl-Ionen (OH-Ionen) kann auch hier nur sehr gering sein, infolgedessen sind die Salze des Xanthins mit den Säuren ebenfalls stark hydrolytisch gespalten und die Bildung einer grösseren Menge positiver $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2$ -Ionen erfolgt nur bei Gegenwart eines grösseren Ueberschusses starker Säuren.

Da die Zusammensetzung der Harnsäure der des Xanthins so ähnlich ist, liegt der Schluss nahe, dass auch die Harnsäure starken Säuren gegenüber die Rolle einer schwachen Base zu spielen und positive Ionen zu bilden vermag. Die Entscheidung dieser Frage hat sowohl vom praktischen, wie auch vom theoretischen Standpunkt aus einiges Interesse, da bei der Bestimmung der Harnsäure im Harn und in ihren Salzen, die vielfach durch die Abscheidung derselben mittelst überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure geschieht, und bei der Berechnung des chemischen Gleichgewichtes in solchen Gemischen das Auftreten eines positiven Ions wegen der damit verbundenen Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse von grossem Einfluss sein würde. Die Thatsache, dass sich die Harnsäure in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung

1) Die Bildung negativer Xanthin-Ionen kann auch durch Dissociation des Hydrates $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ in negative $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2 \cdot \text{OH}$ -Ionen und positive H-Ionen vor sich gehen.

in grosser Menge löst und dass sogar krystallinische Verbindungen von Harnsäure mit Schwefelsäure gewonnen wurden,¹⁾ kann hier nicht zur Entscheidung herangezogen werden, da in diesen Fällen das Wasser nicht als Lösungsmittel functionirt. Der Umstand, dass sich die Harnsäure nach Zusatz von Wasser zur Lösung in Schwefelsäure wieder abscheidet, spricht eher zu Gunsten der Ansicht, dass die Harnsäure nicht als Base zu functioniren vermag.

Ehe wir zu unseren Löslichkeitsversuchen übergehen, wollen wir unter Zugrundelegung der in unserer ersten Abhandlung dargelegten theoretischen Betrachtungen die Frage erörtern: Wie verhält sich eine gesättigte wässerige Harnsäurelösung bei Zusatz starker Säuren und unter der durch das Experiment bestätigten Voraussetzung, dass die Harnsäure nicht als Base zu functioniren vermag? Eine wässerige Harnsäurelösung enthält, wie wir gesehen haben, nicht dissociirte Harnsäuremolekeln, primäre Harnsäure-Ionen ($C_5H_3N_4O_3$ -Ionen) und Wasserstoff-Ionen. Die Gesamtmenge der in 1 Liter bei 18^0 gesättigter Lösung enthaltenen Harnsäure beträgt $0,0253 \text{ g} = 0,0001506 \text{ Mol}$, wovon nach den unter Abzug der specifischen elektrischen Leitfähigkeit des zur Lösung benutzten Wassers angestellten Berechnungen $0,0001363 \text{ Mol}$ auf die nicht dissociirten Harnsäuremolekeln und je $0,0000143 \text{ Mol}$ auf die primären Harnsäure-Ionen und Wasserstoff-Ionen entfallen. Bezeichnen wir die Concentration der primären Harnsäure-Ionen mit a , die der Wasserstoff-Ionen mit b und die der nicht dissociirten Harnsäuremolekeln mit c , so besteht nach dem oben erwähnten Gesetz, dass das Produkt der Concentrationen der Ionen eines binären Elektrolyten gleich der Concentration des nicht dissociirten Antheils, multiplicirt mit einer Constanten ist, die Gleichung:

$$a \cdot b = c \cdot k, \quad (1)$$

in welcher k die Affinitäts- oder Dissociationsconstante der

1) Fritzsche citirt in Annalen der Chemie und Pharm. 28, 332 (1838); Journal für pract. Chemie 14, 243; Löwe, Journal für pract. Chemie, 97, S. 108 und Zeitschr. f. Chemie IX, S. 249 (1866); Dessaignes, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1854, S. 469.

c = Concentration der nicht dissociirten Harnsäuremolekeln,
 d = » » Wasserstoff-Ionen der Salzsäure,
 e = » » Chlor-Ionen der Salzsäure,
 f = » » nicht dissociirten Salzsäuremolekeln.

g bedeutet die ausgeschiedene Harnsäure, welche am Gleichgewicht in der gesättigten Lösung als Bodenkörper nicht mit ihrer ganzen Masse Theil nimmt.

Die Salzsäure gehört zu den stärksten Säuren und deshalb ist sie auch in grösserer Concentration weitgehend in Wasserstoff-Ionen und Chlor-Ionen dissociirt. Um bei einem concreten von uns experimentell untersuchten Beispiel zu bleiben, wollen wir annehmen, dass einem Liter der Lösung 36,5 g Chlorwasserstoff zugesetzt wurde, die Concentration desselben demnach = 1 sei. Den Dissociationsgrad einer solchen «normalen» wässerigen Salzsäure können wir mit einer für den vorliegenden Zweck vollkommen genügenden Genauigkeit aus der elektrischen Leitfähigkeit derselben berechnen. Wir machen dabei die Annahme, dass die elektrische Leitfähigkeit dem Dissociationsgrad dieses binären Elektrolyten proportional ist. Nach F. Kohlrausch beträgt die molekulare elektrische Leitfähigkeit der normalen = 1 litrigen wässerigen Salzsäure bei 18° 301¹⁾ und diejenige bei unendlicher Verdünnung, welche sich additiv aus den Wanderungsgeschwindigkeiten des Wasserstoff-Ions = 318 und des Chlor-Ions = 66 zusammensetzt, = 384.²⁾ Da die Dissociation der Salzsäure bei unendlicher Verdünnung praktisch als vollständig angesehen, der Dissociationsgrad also = 1 gesetzt werden kann, beträgt derjenige in 1 litriger Lösung $\frac{301}{384} = 0,78$, oder mit anderen Worten in einer 1 litrigen Lösung

ist die Salzsäure zu 78 Procent in positive Wasserstoff-Ionen und negative Chlor-Ionen dissociirt. Die Concentration dieser Ionen beträgt demnach je 0,78. Vergleichen wir hiermit die Concentration der Wasserstoff-Ionen, welche von der Harnsäure abgespaltet werden und 0,0000143 beträgt, so sehen

1) F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898. Seite 160.

2) Ibid., Seite 200.

wir, welchen ausserordentlich grossen Zuwachs die Gesamtkonzentration der Wasserstoff-Ionen in der Lösung durch den Zusatz der Salzsäure erfahren hat. Aber auch unter diesen Verhältnissen muss die Gleichung

$$a \cdot b = c \cdot k, \quad (1)$$

welche die Beziehungen zwischen dissociirtem und nicht dissociirtem Antheil der Harnsäure regelt, zu Recht bestehen und wir sehen an diesem Beispiel so recht die Bedeutung der von W. Ostwald eingeführten Dissociationsconstanten. Da die linke Seite der Gleichung das Produkt aus primären Harnsäure-Ionen und Wasserstoff-Ionen darstellt und die Concentration der letzteren durch den Salzsäurezusatz um d vermehrt worden ist, muss die Gleichung (1) jetzt lauten:

$$a \cdot (b + d) = c \cdot k. \quad (2)$$

In beiden Gleichungen hat die rechte Seite $c \cdot k$ denselben Werth, da c , die Concentration des nicht dissociirten Antheils der gelösten Harnsäure, in gesättigten Lösungen eine unveränderliche Grösse und k eine Constante ist. Die Gleichung (2) kann demnach nur dann erfüllt werden, wenn die Concentrationen a und b andere Werthe annehmen, d. h. der Dissociationsgrad der Harnsäure muss durch den Zusatz der Salzsäure eine Aenderung erleiden. Dies ist thatsächlich der Fall und wir wollen nun feststellen, welcher Art diese Aenderung ist.

Es ist $a = b$ und d im Verhältniss zu diesen Concentrationen, wie wir gesehen haben, ausserordentlich gross, folglich kann das Produkt $a \cdot (b + d)$ nur dann denselben Werth beibehalten, wenn der Factor a entsprechend klein wird. Lösen wir die Gleichung

$$a \cdot (b + d) = c \cdot k$$

oder, da $a = b$ ist, $a \cdot (a + d) = c \cdot k$ nach a auf, so erhalten

wir für $a = \sqrt{ck + \left(\frac{d}{2}\right)^2} - \frac{d}{2}$. Lässt sich schon aus diesem

Ausdruck ein Schluss auf die minimale Grösse a ziehen, wenn d sehr gross wird, so werden diese Verhältnisse noch anschaulicher, wenn wir die Rechnung für die von uns als Beispiel gewählte 1 litrige Salzsäure durchführen. In diesem Falle beträgt die Concentration der zugesetzten Wasserstoff-

Ionen 0,78 und das Produkt $c \cdot k$ nach der oben (Seite 61) ausgeführten Rechnung ca. $2 \cdot 10^{-10}$, demnach wird $a = \sqrt{0,0000000002 + \left(\frac{0,78}{2}\right)^2 - \left(\frac{0,78}{2}\right)^2}$ d. h. es erreicht eine im Vergleich zu seinem vorherigen Werthe 0,0000143 verschwindend kleine Grösse. Auch wenn wir die Salzsäure hundertmal verdünnter anwenden, bleibt der Werth von a noch sehr klein und erreicht erst bei 1000litriger Säure den hundertsten Theil des vorherigen Werthes. Da a die Concentration der primären Harnsäure-Ionen bedeutet, geht aus diesen Betrachtungen, die auch für andere Säuren Gültigkeit haben, hervor, dass durch den Zusatz einer starken Säure zu einer wässrigen Lösung von Harnsäure der Dissociationsgrad der Letzteren vermindert oder, wie man allgemein zu sagen pflegt, die Dissociation der Harnsäure zurückgedrängt wird. Ferner haben wir gesehen, dass diese Zurückdrängung der Dissociation schon bei Gegenwart von 100litriger ($= \frac{1}{100}$ normaler) Salzsäure so vollständig ist, dass sie vom praktischen Standpunkt aus durch weiteren Zusatz von Säure nicht gesteigert werden kann. Schliesslich haben wir noch zu untersuchen, welchen Einfluss diese Rückdrängung der Dissociation auf die Löslichkeit der Harnsäure ausübt.

Durch die Vereinigung der primären Harnsäure-Ionen mit den Wasserstoff-Ionen entstehen nicht dissociirte Harnsäuremolekeln. Deren Concentration c kann aber, weil wir es mit einer gesättigten Lösung zu thun haben, nicht grösser werden und in Folge dessen müssen sich alle diejenigen Harnsäuremolekeln, welche durch die Rückdrängung der Dissociation gebildet werden, in der Form fester Harnsäure abscheiden. Der Zusatz einer starken Säure zu einer gesättigten Harnsäurelösung hat demnach nicht nur eine Rückdrängung der Dissociation, sondern auch eine Verminderung der Löslichkeit zur Folge. Da die Concentration der dissociirten Harnsäure 9,5% der gesammten in Lösung befindlichen Säure beträgt, geht die Löslichkeit derselben um diesen Betrag zurück. Das Ergebniss dieser Betrachtungen können wir demnach dahin zusammenfassen: Die Löslichkeit der Harnsäure wird

durch Zusatz starker Säuren vermindert und erreicht schon in 100litrigen Säuren den Minimalwerth von 7336 Litern, welcher einem Löslichkeitsverhältniss von 1:43620 oder einem Gehalt von 0,0229 g Harnsäure in 1 Liter Lösung entspricht. Wie die Löslichkeitsversuche mit diesen theoretischen Berechnungen übereinstimmen, soll in folgendem Abschnitt gezeigt werden.

2. Löslichkeitsversuche.

Die Löslichkeit der Harnsäure in den wässerigen Lösungen starker Säuren wurde in derselben Weise ermittelt, wie wir dies in der ersten Abhandlung bei der Löslichkeitsbestimmung in reinem Wasser beschrieben haben. Die Säurelösungen, welche durch Verdünnen einer titrirten, starken, reinen Säure mit reinem kohlenstofffreien Wasser von der durchschnittlichen specifischen elektrischen Leitfähigkeit $1,0 \times 10^{-6}$ hergestellt wurden, brachten wir mit einer gewogenen Menge überschüssiger reiner Harnsäure in sorgfältig verschlossenen Erlenmeyer'schen Kolben in den Rotationsapparat, filtrirten dann durch den Gooch'schen Tiegel und wogen schliesslich nach dem Trocknen die nichtgelöste Säure zurück. Alle Löslichkeitsbestimmungen wurden bei 18° ausgeführt. Bei sämmtlichen Versuchen benutzten wir die von uns aus reinem primärem harnsaurem Kalium dargestellte Harnsäure.

1. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 1 litriger (normaler) Salzsäure (= 3,65% HCl).

Nr.		Lösungsverhältniss auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach 1 1/2 stündigem Rotiren waren gelöst in 713,6 ccm. normaler Salzsäure 0,0166 g Harnsäure	1 : 42990	0,0233	7231
2	Nach 2 1/2 stündigem Rotiren waren gelöst in 703,2 ccm. normaler Salzsäure 0,0168 g Harnsäure	1 : 41860	0,0239	7041
	Mittel	1 : 42430	0,0236	7136

2. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 2ltriger (normaler) Schwefelsäure (= 4,9% H_2SO_4).

Nr.		Lösungsver- hältnis auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach einer Rotationszeit von 75 Minuten waren gelöst in 705,5 ccm. normaler Schwefelsäure 0,0161 g Harnsäure . .	1 : 43820	0,0228	7370
2	Nach 2stündigem Rotiren waren gelöst in 698,0 ccm. normaler Schwefelsäure 0,0157 g Harnsäure	1 : 44460	0,0225	7478
	Mittel . . .	44140	0,0227	7424

Aus diesen beiden Versuchsreihen geht Folgendes hervor:

1. Wie bei den Löslichkeitsversuchen in reinem Wasser, wird auch hier der Sättigungspunkt bereits nach 1- bis 2stündiger Rotationsdauer erreicht.

2. Die auf Grund der elektrolytischen Dissociationstheorie angestellten theoretischen Betrachtungen haben nicht nur in qualitativer, sondern auch in quantitativer Beziehung eine Bestätigung erfahren. Die Löslichkeit der Harnsäure in der verdünnten Salzsäure, wie auch in der verdünnten Schwefelsäure ist geringer, wie im reinen Wasser. Die thatsächlich gefundene Löslichkeit 1 : 42430 und 1 : 44140 stimmt mit der theoretisch berechneten 1 : 43620 unter Berücksichtigung der bei solchen Versuchen unvermeidlichen Fehlerquellen sehr befriedigend überein. Die Anwendung der elektrolytischen Dissociationstheorie auf derartige Untersuchungen erweist sich demnach als sehr zweckmässig.

3. In normaler Salz- und Schwefelsäure vermag die Harnsäure keine positiven Ionen zu bilden, d. h. sie vermag nicht als Base zu functioniren. Wäre dies der Fall, so müsste die Löslichkeit der Harnsäure in diesen Säuren grösser wie in reinem Wasser sein.

Schliesslich haben wir auch noch untersucht, wie gross die Löslichkeit der Harnsäure in Säurelösungen stärkerer Concentration ist. Dabei ist noch zu berücksichtigen, dass bei Anwendung grosser Concentrationen Aenderungen in der Löslichkeit eintreten können, da unsere theoretischen Betrachtungen und bisherigen Versuche nur Lösungen betrafen, bei denen das Wasser in der Hauptsache das Lösungsmittel war. Wenn aber die Säuren einen wesentlichen Theil des Lösungsmittels bilden (3,75 bzw. 6,24fach normale Salzsäure mit 13,69% bzw. 22,77% HCl und 3,2 bzw. 6,4fach normale Schwefelsäure mit 15,67% bzw. 31,34% H₂SO₄), so muss sich, wie wir schon oben auseinandergesetzt haben, ihr specifischer Einfluss auf das Löslichkeitsverhältniss bemerkbar machen. Die Rotationszeiten bei diesen Versuchen schwankten zwischen 1 bis 6 Tagen, da wir gleichzeitig untersuchen wollten, ob und in welchem Maasse die bei rein wässerigen Aufschwemmungen beobachtete Zersetzung der Harnsäure bei Gegenwart dieser Säuren auftritt.

3. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 0,267ltriger = 3,75fach normaler Salzsäure (= 13,69% HCl).

Nr.		Lösungsverhältniss auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach 22stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 3,75fach normaler Salzsäure 0,0057 g Harnsäure	1 : 35100	0,0285	5900
2	Nach 6tägigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 3,75fach normaler Salzsäure 0,0048 g Harnsäure	1 : 41670	0,0240	7000
	Mittel . . .	1 : 38390	0,0263	6450

4. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 0,16ltriger = 6,24fach normaler Salzsäure (= 22,77% HCl).

Nr.		Lösungsver- hältniss auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach 24stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 6,24fach normaler Salzsäure 0,0080 g Harnsäure	1 : 25000	0,0400	4200
2	Nach 40stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 6,24fach normaler Salzsäure 0,0070 g Harnsäure	1 : 28570	0,0350	4800
	Mittel . . .	1 : 26790	0,0375	4500

5. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 0,625ltriger = 3,2fach normaler Schwefelsäure (= 15,67% H_2SO_4).

Nr.		Lösungsver- hältniss auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach 26 stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 3,2fach normaler Schwefel- säure 0,0029 g Harnsäure	1 : 68960	0,0145	11580
2	Nach 6tägigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 3,2fach normaler Schwefel- säure 0,0053 g Harnsäure	1 : 37740	0,0265	6340
	Mittel . . .	1 : 53350	0,0205	8960

6. Versuchsreihe. Löslichkeit der Harnsäure in 0,313ltriger = 6,4fach normaler Schwefelsäure (= 31,34% H_2SO_4).

Nr.		Lösungsver- hältniss auf das Gewicht eines gleichen Volums Wasser berechnet	In 1 Liter Lösung sind enthalten g Harnsäure	Zahl der Liter, in denen 1 Mol = 168,2 g Harnsäure gelöst ist
1	Nach 29 stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 6,4fach normaler Schwefel- säure 0,0035 g Harnsäure	1 : 57150	0,0175	9600
2	Nach 47 stündigem Rotiren waren gelöst in 200 ccm. 6,4fach normaler Schwefel- säure 0,0038 g Harnsäure	1 : 52620	0,0190	8840
	Mittel . . .	1 : 54890	0,0183	9220

Das Resultat dieser vier Versuchsreihen ist folgendes:

1. Die Löslichkeit der Harnsäure in der ca. 4- und 6fach normalen Salzsäure kommt derjenigen in reinem Wasser ziemlich nahe. Die Abweichungen liegen aber innerhalb der Versuchsfehler, wenn man berücksichtigt, dass das Volum 200 ccm. für derartige Bestimmungen verhältnissmässig klein ist.

2. Die Löslichkeit der Harnsäure in der ca. 3- und 6fach normalen Schwefelsäure ist durchgängig erheblich kleiner, als in reinem Wasser. Der Umstand, dass die Löslichkeit noch geringer ist, als diejenige bei vollkommener Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation der Harnsäure (1 : 53350 und 1 : 54890 gegen 1 : 43620), ist jedenfalls auf den specifischen Einfluss der Schwefelsäure als Lösungsmittel zurückzuführen, welche hier ca. den 6. bzw. 3. Theil des Lösungsmittels ausmacht.

3. Die Zersetzung der Harnsäure, welche bei längerer Berührung derselben mit Wasser eintritt, geht bei Gegenwart starker Säuren nicht oder nur in äusserst geringem Maasse vor sich. Nach sechstägigem Rotiren mit ca. 4fach normaler Salzsäure war noch weniger Harnsäure gelöst, wie in reinem Wasser und nach der ebenso lange dauernden Rotation mit

ca. 3fach normaler Schwefelsäure lag die Abweichung innerhalb der Versuchsfehler.¹⁾

4. Auch in ca. 6fach normaler Salzsäure und Schwefelsäure vermag die Harnsäure keine positiven Ionen zu bilden, d. h. als Base zu functioniren. So erweisen sich die Analogieschlüsse, welche man auf Grund der dem Xanthin, Guanin, Theobromin etc. ähnlichen Constitution und deren Eigenschaft, sowohl als schwache Säure, als auch als schwache Base aufzutreten, ziehen könnte, als nicht zutreffend.

3. Schlussfolgerungen.

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen können wir in folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. *Die in der Litteratur vielfach verbreitete Ansicht, dass die Harnsäure in wässerigen Lösungen starker Säuren erheblich leichter löslich sei, als in Wasser, beruht auf Irrthum.*

2. *Die Löslichkeit der Harnsäure in normaler Salzsäure und Schwefelsäure erwies sich im Gegentheil geringer wie in reinem Wasser.*

3. *Diese in verdünnten Säuren beobachtete Löslichkeitsverminderung steht im vollen Einklang mit der Theorie der elektrolitischen Dissociation. Sie liess sich nach derselben nicht nur voraussehen, sondern sogar zahlenmässig feststellen. Nach dieser Theorie veranlasst ein Zusatz starker Säuren zu einer wässerigen Harnsäurelösung wegen der damit verbundenen Zunahme der Concentration der Wasserstoff-Ionen eine Zurückdrängung der Dissociation der Harnsäure und damit eine Verminderung der Löslichkeit. Das theoretisch berechnete Löslichkeitsverhältniss 1 : 43620 stimmt mit thatsächlich beobachteten Verhältnissen 1 : 42430 (bei normaler Salzsäure) und 1 : 44140 (bei normaler Schwefelsäure) unter Berücksichtigung der bei solchen Versuchen unvermeidlichen Fehlerquellen sehr befriedigend überein.*

¹⁾ Berthelot und André (Bullet. de la société de chimie (2) 47, 840) haben gefunden, dass Harnsäure nach 2 Stunden langem Verreiben mit 10 %iger Salzsäure beim Kochen mit Magnesia 1 % ihres Stickstoffs als Ammoniak abgibt.

4. Auch in ca. 6fach normaler Salzsäure und Schwefelsäure findet keine Löslichkeitszunahme der Harnsäure gegenüber der in reinem Wasser statt; bei der Schwefelsäure geht die Löslichkeit sogar auf 1 : 54890 zurück. Diese Löslichkeitsverminderung ist jedenfalls auf den specifischen Einfluss der Schwefelsäure als Lösungsmittel zurückzuführen.

5. Auch in ca. 6fach normaler Salzsäure und Schwefelsäure vermag die Harnsäure keine positiven Ionen zu bilden, d. h. als Base zu functioniren. Wäre dies der Fall, so müsste die Löslichkeit derselben in diesen Säuren grösser sein, wie in reinem Wasser.

6. Die Zersetzung der Harnsäure, welche bei längerer Berührung derselben mit Wasser eintritt, geht bei Gegenwart starker Säuren nicht oder nur in äusserst geringem Maasse vor sich.

7. Die Bestimmung der Harnsäure in ihren Salzen durch Abscheidung mittelst überschüssiger Salzsäure, oder besser Schwefelsäure, führt zu genauen Resultaten, wenn die Uebersättigungserscheinungen durch anhaltendes Schütteln vermieden werden und für den in der Lösung zurückbleibenden Theil eine Correction von 2 mg für 100 ccm. Flüssigkeit (bei 18°) angebracht wird.
