

Ueber Darstellung von Harnstoff durch Oxydation von Eiweiss.

Von
Adolf Jolles.

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

(Der Redaction zugegangen am 21. September 1901.)

Unter obigem Titel hat Fr. V. Schulz in dieser Zeitschrift¹⁾ einen Artikel veröffentlicht, der sowohl in formeller, als auch in inhaltlicher Hinsicht die schärfste Abweisung erheischt. So sehr es im Interesse der Sache liegt, dass neue Methoden einer Revision und Kritik unterzogen werden, um so schärfer muss es verurtheilt werden, wenn eine Methode auf eine oberflächliche Betrachtung hin kurzer Hand als unbrauchbar bezeichnet wird, wie dies Schulz gethan hat. Schulz behauptet, dass meine Ausführungen so gehalten sind, dass eine einfache Nachprüfung auf Schwierigkeiten stösst. Dass diese Behauptungen haltlos sind, wird aus Nachstehendem klar.

Zunächst bestätigt Schulz meine Angabe, dass 0,5 g Eiweiss ca. 3—400 ccm. der angewandten Kaliumpermanganatlösung zur Oxydation verlangen, und meint, dass es unmöglich sei, diese Menge cubikcentimeterweise zuzusetzen. Ich habe zu jeder einzelnen Oxydation an zwei auf einander folgenden Tagen je 8—10 Stunden gebraucht und in dieser Zeit kann man wohl mehr als 400 ccm. einzeln hinzusetzen. Dass hierdurch die gesammte Untersuchung sehr zeitraubend geworden ist, ist klar und ich habe thatsächlich zur Ausführung der ganzen Arbeit ca. zwei Jahre verwendet. Ein Kontrollversuch.

1) Diese Zeitschrift, Bd. XXXIII, S. 363.

für den nicht die nothwendige Geduld verwendet wird, kann für mich natürlich in keiner Weise beweisend sein. Bei dem von mir vorgeschriebenen langsamen Zusatze von Permanganat kommt es nur gegen Schluss der Oxydation zur Ausscheidung sehr geringer Mengen von Mangansuperoxyd, welche durch Oxalsäure — und ich muss wiederholen — durch sehr wenig Oxalsäure weggenommen werden. Wie wichtig es ist, den Oxydationsvorgang so einzuhalten, wie ich es auf Grund zahlreicher empirischer Versuche festgestellt habe, davon kann sich Schulz durch folgenden leicht auszuführenden Versuch überzeugen. Wird eine geringe Menge Harnsäure, beispielsweise 0,06 g. nach meiner Methode¹⁾ oxydirt und im Oxydationsprodukte mittels unterbromigsäuren Natrons im modificirten Knopp'schen Azotometer der Stickstoff volumetrisch bestimmt, dann erhält man bei genauer Einhaltung der gegebenen Vorschriften ein absolut quantitatives Resultat. Wird jedoch die gesammte berechnete Permanganatmenge oder auch mehr auf einmal zugesetzt und führt man im Uebrigen die Stickstoffbestimmung genau wie bei dem ersten Versuche durch, dann erhält man kaum 70% des Stickstoffes. Eine Erklärung für diese Thatsache habe ich bis jetzt nicht gefunden, jedenfalls beweist sie die Nothwendigkeit des langsamen Oxydationsvorganges und genaue Beobachtung des Endpunktes der Reaction.

Eine Grundbedingung der Oxydationsversuche ist auch die fortlaufende Ergänzung des beim Kochen verdampfenden Wassers derart, dass das Flüssigkeitsvolumen nicht unter $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Volumens sinkt, ein Umstand, den Schulz gar nicht berücksichtigt hat.

Der Zusatz von Wasser nach der ersten Neutralisation mit Lauge erfolgt deshalb, weil das Reactionsprodukt etwas gefärbt ist, und nach dem Verdünnen die Färbung des Phenolphthaleins beim Neutralisiren besser hervortritt. Mit einer Ausscheidung von Mangansuperoxyd, die, wie gesagt, bei genauer Einhaltung der von mir angegebenen Bedingungen nur gegen

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. XXIX. S. 222.

Schluss der Oxydation in geringen Mengen auftritt, hat diese Verdünnung nichts zu thun.

Die Salzkonzentration ist keineswegs so gering, wie dies Schulz behauptet, indem ursprünglich 10 ccm. concentrirte Schwefelsäure, also 18,4 g Schwefelsäure, hinzugefügt waren, was bei der Neutralisation durch Natronlauge, sowie der Bildung von Kali- und Mangansulfat gegen 28 g resp. bei Verwendung von 200 ccm. 11,2 g Salz ergibt, hierzu noch die Chloride, welche bei der Neutralisation der hinzugefügten Salzsäure entstehen, und man erhält eine Salzkonzentration nach dem Eindampfen, die ein Ausfallen bei Zusatz von Alkohol sehr begreiflich erscheinen lässt. Ich muss hier erwähnen, dass der Ausdruck „etwas eindampfen“ nicht klar genug gewählt war, ich wollte damit verhindern, dass bei einer Wiederholung des Verfahrens nahe zur Trockne eingedampft wird. Ich habe in der Regel bis auf etwa $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und ein mehrfaches Volumen möglichst absoluten Alcohols hinzugefügt. Die Fällung mit absolutem Alkohol wurde nicht 7 mal, wie dies Schulz angibt, durchgeführt, sondern mindestens 11 mal, zuweilen, soweit es nöthig war, noch öfters, bis eben vollständige Salzfreiheit erzielt war, und ein Versuch, bei dem dies — ganz abgesehen von den anderen grundlegenden Fehlern der Schulz'schen Arbeitsweise — durch ungenügendes Ausfällen mit Alkohol nicht erreicht wurde, spricht naturgemäss nichts gegen meine Resultate.

Bezüglich des von Schulz und früher von Folin und Schaffer¹⁾ gemachten Einwandes, dass Harnstoff bei längerem Kochen in schwach saurer Lösung mit Permanganat zerfällt, möchte ich entgegen, dass diese längst bekannte Thatsache mit meinen Angaben insofern in gar keinem Zusammenhange steht, als ich in saurer Lösung nicht Harnstoff, sondern Harnsäure koche, und diese so lange, bis der Reactionsmechanismus, das heisst die Ueberführung der Harnsäure in Harnstoff zum Abschlusse gelangt ist. Selbstverständlich wird, falls das

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. XXXII. S. 571.

Kochen nach dem Abschlusse der Oxydation, deren Verlauf bei Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen sehr gut wahrzunehmen ist, fortgesetzt wird, der gebildete Harnstoff in Ammoniak zerfallen und zwar um so vollständiger, je länger das Kochen nach Beendigung der Oxydation fortgesetzt und je weiter die Flüssigkeit eingeengt wird. Eine Grundbedingung für das Gelingen der quantitativen Ueberführung der Harnsäure in Harnstoff ist die Durchführung der Oxydation bei entsprechender Verdünnung (auf 0,1 g Substanz circa 500 cem. Wasser), und das Eindampfen der Lösung während der Oxydation nicht unter ein Volumen von 350 cem. — Hält man diese Bedingungen ein, dann ergibt die gewiss äusserst empfindliche Nessler'sche Reaction ein für Ammoniak negatives Resultat. Ich halte daher diesen Einwand für absolut unbegründet.

Die Ausstellungen, die Schulz an mehreren von mir angegebenen Zahlen macht, muss ich als richtig anerkennen. Sie erklären sich daraus, dass ich die Versuche sowohl mit 200 cem. der Lösung, als mit 100 cem. ausgeführt habe, und beim Ausziehen aus dem Analysenbuche wurden bedauerlicher Weise die ca. halb so grossen Zahlen fälschlich übertragen. — Jedenfalls möchte ich mich entschieden dagegen verwahren, dass aus diesen gewiss bedauerlichen Versehen die zahlreichen anderen Zahlen in Zweifel gezogen werden.

Eine unrichtige Zahl in der Generaltabelle, die ja nur eine Wiederholung der experimentell gefundenen Daten ist, beruht selbstverständlich nur auf einer falschen Uebertragung aus den Concepten und berechtigt zu gar keinem Zweifel an dem experimentellen Theile.