

Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der harnsauren Salze in Lösungen.

Von

F. Gudzent, med. pract.

Mit 1 Kurvenzeichnung.

(Der Redaktion zugegangen am 13. Mai 1908.)

Durch W. His und Th. Paul¹⁾ sind die ersten Daten gegeben worden, welche das Verständnis der Lösung harnsaurer Salze im menschlichen Harn auf einer exakten, physikalisch-chemischen Grundlage vorzubereiten geeignet sind. Die Arbeiten haben eine langdauernde Unterbrechung erlitten. Nachfolgende Untersuchung ist bestimmt, weitere Daten mit möglicher Exaktheit zu liefern und zwar zunächst über die Löslichkeit der primären harnsauren Salze des Natriums, Kaliums und Ammoniums bei 18° und 37°.

Untersuchungen sind in früherer Zeit von Bentsch, Allan und Baumgarten²⁾ und Maly³⁾ angestellt worden (zusammengestellt in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl. 1903):

• Bei 100° hat 1 Mol saures harnsaures Natrium $\frac{1}{2}$ H₂O Krystallwasser. Es bildet sich beim Kochen von Harnsäure mit Soda, Borax, Natriumphosphat oder Natriumacetat aus dem neutralen Salz durch Behandeln mit CO₂. Es fällt als Krystallpulver aus. Ein Teil löst sich in 1100—1200 Teilen Wasser von 15° und 123—125 Teilen siedenden Wassers. Als Harnsediment erscheint es in amorphen Körnern. Aus der

¹⁾ Diese Zeitschrift, 1900, Bd. XXXI.

²⁾ Liebigs Annalen d. Chem. u. Pharmac., Bd. LIV, S. 189; Bd. LXV, S. 181; Bd. CXVII, S. 106.

³⁾ Jahresbericht der Chemie, 1863.

kalt gesättigten, wässerigen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Na_2PO_4 , NaCl ein Salz $\text{NaC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in Kugeln aus, welches bei 130° noch $1 \text{H}_2\text{O}$ zurückbehält. Das neutrale Salz erscheint als $\text{Na}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Warzenform. Es löst sich in 62 Teilen Wasser, wobei es aber zum Teil in saures Salz übergeht.

Das saure harnsaure Kalium erscheint als amorphe Masse oder in Körnern. Es löst sich in 700—800 Teilen Wasser von 20° , in 70—80 Teilen siedenden Wassers. Das neutrale Salz $\text{K}_2\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ fällt in kleinen Nadeln aus. Es löst sich in 36 Teilen Wasser von 16° unter Bildung von saurem Salz. Es reagiert stark alkalisch.

Ein neutrales Ammoniak Salz läßt sich nicht darstellen. Ein Teil des sauren Salzes löst sich in 1608 Teilen Wasser von 15° . 3NH_3 $2 \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ scheidet sich aus der heiß gesättigten Lösung der Harnsäure in ammoniakalischem Wasser beim Stehen als amorphes Pulver ab. 4NH_3 $3 \text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$ wird aus einer ammoniakalischen 50° warmen Lösung von Harnsäure durch Alkohol in mikroskopischen Nadeln gefällt.

Seit dieser Zeit sind Löslichkeitsbestimmungen an harnsauren Salzen nicht mehr vorgenommen worden. Da die Werte von Allan und Bentsch nach der Methodik ihrer Gewinnung mit Fehlern behaftet sein mußten, ergab sich für His und Paul das Bedürfnis, die Löslichkeitsbestimmung von neuem aufzunehmen.¹⁾ Ihre Resultate sind nicht ausführlich publiziert worden. Ich danke den Herren für die Erlaubnis, sie hier mitzuteilen.

Versuche von His und Paul über die Löslichkeit harnsaurer Salze.

Ausgangsmaterial durften nur möglichst reine und gut krystallisierte Salze sein.

Da die Harnsäure in wässriger Lösung, namentlich in der Wärme ziemlich rasch zersetzt wird, versuchten wir, die Salze des Natriums, Kaliums und Ammoniums auf kaltem Wege zu gewinnen. Die Harnsäure wurde in Wasser aufgeschwemmt

¹⁾ Pharmaz. Zeit., 1900.

und entweder die berechnete Menge kohlenaurer Alkalien zugesetzt oder die Lösung der Harnsäure im Überschuß des Alkali mit Kohlensäure behandelt. Indessen wurden auf diese Weise nur ausnahmsweise krystallinische Salze erhalten, meist amorphe oder aus amorphen und krystallinischen Teilen gemischte Fällungen, gleichviel, ob die Flüssigkeit in fortwährender Bewegung gehalten oder in völliger Ruhe nur an ihrer Oberfläche von einem Strom Kohlensäure getroffen wurde. Auch führten Versuche, die amorphen Massen mit Krystallen der primären harnsauren Alkalien zu impfen, zu keinem brauchbaren Produkt.

Die Anwendung der Wärme bei der Bereitung war unumgänglich zur sicheren Erlangung eines krystallinischen Produkts.

Am besten bewährte sich folgendes Verfahren:

«Zu zwei Mol stark verdünnter Kali- oder Natronlauge wurde ein Mol in Wasser suspendierte Harnsäure gefügt, filtriert, der klaren Lösung ca. 2 Mol Alkalibicarbonat zugefügt, nach 24 Stunden das amorphe Urat auf der Saugpumpe gesammelt, mit chloridhaltigem Wasser gewaschen, dann in viel siedendes Wasser unter Umrühren eingetragen (unter Zusatz von wenig Alkalichlorid, das die Bildung kolloidaler Lösung hindert), filtriert, das Filtrat an ruhigem Orte der Abkühlung überlassen. Auf diese Art erhält man das primäre Natriumurat in schönen mikroskopischen Nadeln. Sie enthalten 1 Molekül Krystallwasser, das bei 130° nicht entweicht. Das primäre Kaliumsalz bildet ebensolche Nadeln, ist aber wasserfrei.

Das Ammonsalz wird erhalten, indem man zu viel siedendem Wasser Ammoniak setzt und allmählich eine wässrige Aufschwemmung von Harnsäure einträgt. Die ersten Portionen werden klar gelöst. Dann wird die Harnsäure umgesetzt in primäres Ammonsalz, das sofort schöne Nadeln bildet. Nach einigen Minuten wird abfiltriert und das Filtrat der Abkühlung überlassen, wobei feine, wasserfreie Nadeln ausfallen.

Die Reinheit der Salze wurde durch Bestimmung ihres Harnsäuregehaltes geprüft. Eine gewogene Menge wurde mit wenigen Kubikzentimetern Wasser und viel Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden die ausgefallene Harnsäure gesammelt, mit

ganz wenig Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bei 60° getrocknet.

Vier Bestimmungen ergaben für das Natriumsalz 81,04, 80,89, 80,56, 80,86% Harnsäure; berechnet sind für $C_5H_3N_4O_3 + H_2O$ 80,77%.

Zwei Bestimmungen des Kalisalzes ergaben 80,1 und 80,23%, das wasserfreie Salz verlangt 81,55%; das Salz mit 1 Molekül Krystallwasser 75,00%.

Zwei Bestimmungen des Ammonsalzes ergaben 91,91 und 91,34%, das wasserfreie Salz verlangt 90,81%.

Die Löslichkeit der harnsauren Salze wurde bestimmt, indem ein Überschuß des Salzes mit gewogener Menge Wasser im Jenaer Kolben bei konstanter Temperatur verschiedene Zeit (t) in beständiger Bewegung gehalten, der Rückstand im Goochschen Tiegel gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 60° getrocknet und gewogen wurde. In zwei Versuchen wurde die Lösung im Platintiegel eingedampft und der Rückstand gewogen.

A. Natronsalz. $C_5H_3N_4O_3Na + H_2O$.

Löslichkeit bei 18°.

	Nr.	Gelöst in 1 l	1 Mol gelöst in Litern (v)	t Stunden
Ungelöster Rückstand gewogen	II a	0,9258	224,6	21
	II b	0,9178	226,6	27
Abdampfrückstand der Lösung gewogen	III a	0,8207	253,4	24
	III b	0,8100	256,8	48

In Versuch IIIa und b war der Abdampfrückstand frei von Krystallwasser. Die Berechnung auf krystallwasserhaltiges Salz ergibt:

	Nr.	Gelöst in 1 l	1 Mol gelöst in Litern (v)	t Stunden
	III a	0,8984	232,0	24
	III b	0,8867	230,7	48

Das Mittel aus II und III ergibt bei 18° in einem Liter
gelöst 0,9072

1 Mol gelöst in Liter 228,5.

Löslichkeit bei 37,5°.

Eine annähernde Bestimmung ergab in 1 l gelöst 1,5946,

1 Mol gelöst in Liter 130,44.

B. Kaliumsalz. $C_5H_3N_4O_3 K$.

Löslichkeit bei 18°.

	Nr.	In 1 l gelöst	1 Mol gelöst in Litern
Abdampfungsrückstand des Filtrats	I	1,636	125,9
	II	1,6454	125,26
Mittel . . .		6,641	125,7

C. Ammoniumsalz. $C_5H_3N_4O_3NH_4$.

Löslichkeit bei 18°.

Die Löslichkeit wurde sowohl aus der Wägung des ungelöst gebliebenen Salzes als aus dem Abdampfrückstand bestimmt. Letzterer verliert etwas Ammonsalz und muß daher nach dem Abdampfen nochmals mit einigen Tropfen NH_3 abgeraucht werden.»

	Nr.	In 1 l gelöst	1 Mol gelöst in Litern
Rückstand gewogen	I	0,2947	661,7
Abdampfrückstand des Filtrats gewogen	I	0,2990	652,2
	II	0,2923	667,1
Mittel . . .		0,2953	660,3

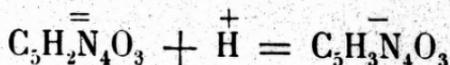
Wo anderweitig sich nähere Angaben über das physikalisch-chemische Verhalten der harnsauren Salze finden, beziehen sie sich, soweit das beurteilt werden konnte, auf die Untersuchungen von Bentsch und Allan.

Meine Löslichkeitsversuche.

Die Harnsäure ist zweibasisch und demnach befähigt, primäre und sekundäre Salze zu bilden. Die sekundären Salze

sind aber in wässriger Lösung nicht beständig, sondern wandeln sich sofort in primäres Salz um. Das war zum Teil auch schon früher bekannt, die Erklärung gab jedoch erst die physikalische Chemie.

Wenn sekundäres Urat in Wasser aufgelöst wird, dissoziiert es stark in seine Ionen. Nun ist die Harnsäure eine Säure, deren primäres H-Ion schwach, deren sekundäres H-Ion aber kaum dissoziiert. Das Produkt aus der Konzentration der sekundären Urat-Anionen und der H-Kationen des ebenfalls dissoziierten Wassers wird infolge dessen zu groß, als daß beide so nebeneinander existieren können; es erfolgt die Reaktion:



Unter Hydrolyse des Wassers geht der Vorgang weiter, bis die Gleichungen

$$\frac{C_{\text{C}_5\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3} \cdot C_{\text{H}}}{C_{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3}} = K_1, \quad \frac{C_{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3} \cdot C_{\text{Salz-Kat.}}}{C_{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3 \text{ Salz-Kat.}}} = K_2$$

$$\text{und } C_{\text{H}} \cdot C_{\text{OH}} = K$$

erfüllt sind.

Da in jedem Falle auf diese Weise das sekundäre Salz unter Zurücklassung von Salz-Kationen und Hydroxyl-Anionen in das primäre sich umwandeln muß, kann in wässrigen Lösungen stets nur eine Bestimmung der Löslichkeit primärer Salze möglich sein.

Die in der Literatur angegebenen Löslichkeitswerte sekundärer Urate in Wasser beruhen somit auf einem grundsätzlichen Irrtum der Untersucher.

Darstellung der harnsauren Salze.

Gemäß vorstehender Ausführungen kam für die vorliegenden Untersuchungen nur die Darstellung primärer Salze in Frage.

1. Primäres harnsaures Natrium.

Etwa 1 l Wasser wird auf 40—50° erwärmt, Natronlauge, dem Molengewicht der Harnsäuremenge entsprechend, zugesetzt, etwa 10 g einer von der Firma Merk in Darmstadt in

sehr reinem Zustande bezogenen Harnsäure in Wasser aufgeschwemmt, langsam zugesetzt, die Auflösung durch Umrühren befördert und die nicht in Lösung gegangene Harnsäure schnell mittels Nutsche abfiltriert. In etwa einer halben Stunde beginnt im Filtrat der Ausfall des Salzes in mikroskopischen Nadeln. Nach etwa 24 Stunden wird das Salz abfiltriert, mit Aqua destillata bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion, dann mit Alkohol und Äther ausgewaschen, einige Tage im Exsikkator über Schwefelsäure, dann im Trockenofen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz (etwa 12—18 Stunden) getrocknet, gut gepulvert und in Trockengläsern aufbewahrt.

2. Primäres harnsaureres Kalium.

Genau wie bei 1; nur ist es zweckmäßig, das Lösungswasser auf 70—80° zu erwärmen. Mikroskopische Nadeln.

3. Primäres harnsaureres Ammonium.

Auf 10 g Harnsäure werden 3 l Wasser zum Sieden erwärmt, überschüssiges Ammoniak zugesetzt, die aufgeschwemmte Harnsäure portionsweise zugesetzt, 2—3 Minuten im Sieden erhalten, dann rasch filtriert. Aus dem Filtrat fällt das Salz in mikroskopischen Nadeln.

Alle Salze, am leichtesten das Ammoniumurat, zersetzen sich beim Erwärmen über 60°, indem sie an der Oberfläche eine rötliche Färbung annehmen. Auch unterhalb 60° bei längerer Erwärmung und selbst bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Monate tritt die Zersetzung ebenfalls auf.

Der Krystallwassergehalt der Salze.

Eine gewogene Menge des Salzes wurde in 5 ccm Wasser aufgeschwemmt, mit 2 ccm Salzsäure versetzt, nach 24 Stunden die ausgefällte Harnsäure abfiltriert, gewaschen und bei 60° getrocknet.

0,5134 g Natronsalz gab 0,4147 g Harnsäure = 80,77%

Berechnet für $C_5H_3N_4O_3Na + H_2O = 80,77\%$

0,703 g Kaliumsalz gab 0,5659 g Harnsäure = 80,50%

Berechnet für wasserfreies Salz = 81,55%

für $C_5H_3N_4O_3K + H_2O = 75,00\%$

0,5216 g Ammoniumsalz gab 0,4741 g Harnsäure = 90,89%

Berechnet für wasserfreies Salz = 91,30%

II. Versuchsreihe.

Als Lösungswasser wird kohlenstoffsaurefreies Wasser von der Leitfähigkeit $0,87 \times 10^{-6}$ benutzt.

a) Ammoniumurat Nr. 42 löst sich 1 : 2375

b) » » » 44 » » 1 : 2388

Die übrigen Versuchsbedingungen waren in beiden Reihen die gleichen. In der ersten Reihe schwankten die Löslichkeiten beträchtlich, in der zweiten bleiben sie fast konstant. Daraus geht deutlich der Einfluß verunreinigten Lösungswassers hervor.

Zu den Löslichkeitsversuchen wurde das von der Firma Kahlbaum gelieferte sogenannte Leitfähigkeitswasser benutzt, das nach 24stündigem Durchleiten von kohlenstoffsaurefreier Luft eine Leitfähigkeit von $0,87 \times 10^{-6}$ hatte und diese fast genau, unter der von His und Paul angegebenen Aufbewahrungsmethode,¹⁾ innerhalb 5 Monaten beibehielt.

Die Notwendigkeit der Beachtung der Gesichtspunkte zu 3, 4 und 5 ergibt sich ohne weiteres aus den bereits zitierten Untersuchungen von His und Paul. Auch in der Technik der Untersuchung konnte ich mich im wesentlichen an das von diesen Autoren angegebene Verfahren anlehnen. In einen Erlensmeyerkolben aus Jenaer Glas von 200 ccm, vorher mit Wasserdampf gereinigt, wird eine bestimmte Uratmenge, etwa 0,5 g, gebracht, eine gewogene Menge Leitfähigkeitswasser zugesetzt, der Kolben durch einen Gummistopfen und eine darüber sitzende Gummikappe fest verschlossen, eine bestimmte Zeit in einem Thermostaten²⁾ geschüttelt, die Flüssigkeit mittels Gooch'schen Tiegels abgesaugt, der Rückstand mit geringen Mengen Alkohol und Äther gewaschen, zuerst über Schwefelsäure im Exsikkator, dann im Trockenofen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und durch Wiegen bestimmt.

Bei der Untersuchungstemperatur von 18° war ein Einfluß der meist geringen Differenz dieser zwischen der Zimmertempe-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

²⁾ Es war der von His und Paul benutzte Thermostat; cfr. His und Paul, Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

ratur beim Absaugen der Lösung nicht zu erwarten, dagegen bei 37°.

Die Beobachtung ergab, daß bei einer Zimmertemperatur von etwa 18° die 37° warme Lösung abnahm

um 1° in 2 Minuten,

» 2° » 5 »

» 3° » 10 »

Das Absaugen nahm etwa 3 Minuten in Anspruch. Die Abkühlung während dieser Zeit wurde durch Einhüllen des Schüttelkolbens in ein etwa 40° warmes Tuch, durch Vorwärmen des Goochschen Tiegels und durch Eingießen von immer sehr kleinen Mengen Lösung in diesen sehr gut vermieden.

Die Feststellung des Sättigungszeitpunktes.

Es konnte die bekannte Tatsache bestätigt werden, daß die schwerer löslichen Körper schneller als die leichter löslichen ihren Sättigungspunkt erreichen. Die zeitlichen Verschiedenheiten traten allerdings nur bei der Untersuchungstemperatur von 18° deutlich hervor, bei 37° ließen sich diese mit meiner Methode wegen der sehr schnellen Sättigung nicht mehr ermitteln.

Urat	Sättigungszeitpunkt nach Beginn des Schüttelns	Löslichkeit
Bei 18°		
Prim. Ammoniumurat	15 Minuten	1 : 2415
» Natrium »	45 »	1 : 1201
» Kalium »	120 »	1 : 653
Bei 37°		
Prim. Ammoniumurat	15 »	1 : 1375
» »	30 »	1 : 1392
» Natrium »	15 »	1 : 667
» »	45 »	1 : 671
» Kalium »	15 »	1 : 374
» »	30 »	1 : 370

Alle Lösungen sind bei 37° bereits nach 15 Minuten gesättigt.

Die Abnahme der Löslichkeit mit der Zeit des Schüttelns.

Bei meinen Versuchen trat eine Erscheinung zutage, die in bezug auf das Verhalten der primären Urate in wässriger Lösung sehr bemerkenswert und bisher nirgends erwähnt ist. Vergleicht man nämlich eine Reihe von Versuchen, die sonst unter den gleichen Bedingungen angestellt sind, so ergibt sich die Tatsache, daß die Löslichkeit der Salze nach Erreichung des Sättigungspunktes allmählich wieder abnimmt und die Geschwindigkeit dieser Abnahme immer geringer wird, je länger man das Salz schüttelt.

Es ergaben sich folgende Zahlen:

Nr. der Versuchsreihe	Rotationsdauer	Löslichkeitsverhältnis
Bei 18°		
Harnsaures Natrium Nr. 3		
VII	15 Minuten	1 : 1092
	45 >	1 : 1073
I	3 Stunden	1 : 1102
II	6 >	1 : 1087
VI	12 >	1 : 1107
III	24 >	1 : 1089
		1 : 1099
IV	48 >	1 : 1132
		1 : 1163
V	72 >	1 : 1113
VIII	8 Tage	1 : 1151
		1 : 1163
Harnsaures Kalium Nr. 22		
VII	15 Minuten	1 : 606
		1 : 599
	45 >	1 : 576
I	2 Stunden	1 : 546
II	6 >	1 : 559
III	14 >	1 : 552
V	48 >	1 : 560
		1 : 551
VI	72 >	1 : 572
		1 : 566
VIII	8 Tage	1 : 596

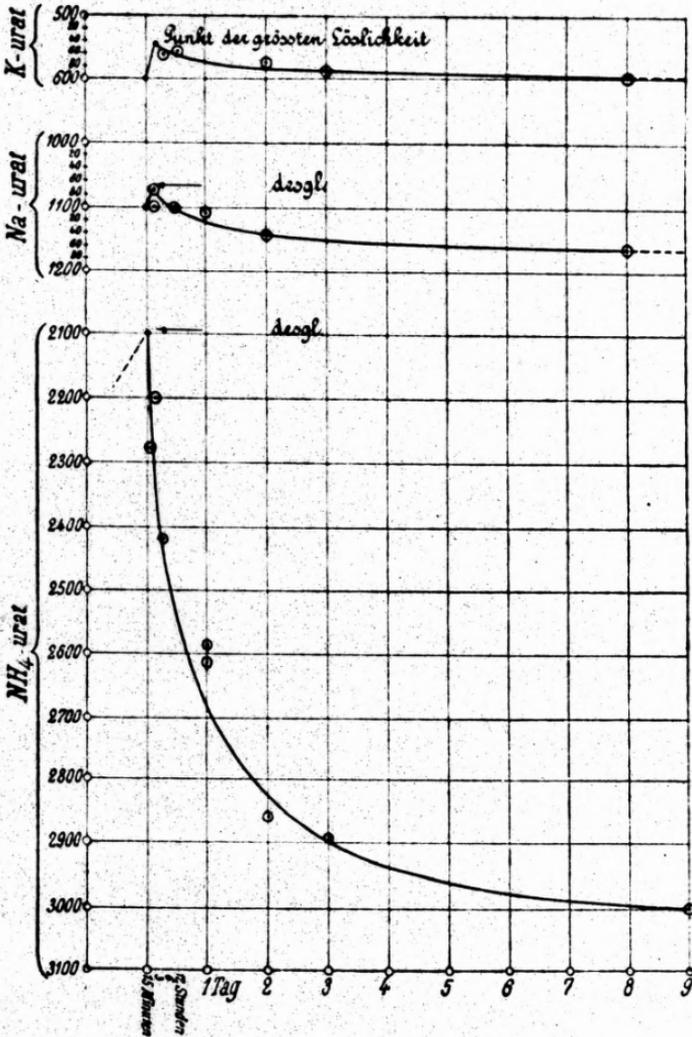
Nr. der Versuchsreihe	Rotationsdauer	Löslichkeitsverhältnis
Bei 18°		
Harnsaures Ammonium Nr. 42		
VII	15 Minuten	1 : 2097
	45 >	1 : 2094
II	3 Stunden	1 : 2202
		1 : 2270
I	6 >	1 : 2423
III	12 >	1 : 2344
		1 : 2366
IV	24 >	1 : 2574
		1 : 2628
V	48 >	1 : 2862
		1 : 2905
VI	72 >	1 : 2818
		1 : 2887
VIII	9 Tage	1 : 3002
		1 : 3030

Folgende Kurven werden diese Löslichkeitsergebnisse besser veranschaulichen (siehe S. 162).

Vergleicht man zahlenmäßig die Werte der größten Löslichkeit mit den nach 8 bzw. 9 Tagen erhaltenen, so ergibt sich eine Löslichkeitsabnahme um

- 8,4% beim Kaliumurat,
- 7,8% > Natriumurat,
- 31,0% > Ammoniumurat.

Diese Werte entstammen Versuchsreihen, bei denen nicht einwandfreies Lösungswasser (ich benutzte gewöhnliches destilliertes Wasser aus der Laboratiumsflasche, das bei einer blinden Messung eine Leitfähigkeit von $5,1 \times 10^{-6}$ hatte) verwandt worden ist.



Doch ergaben die Versuche bei 37°, bei denen ein sehr reines Lösungswasser von der Leitfähigkeit $0,87 \times 10^{-6}$ benutzt wurde, fast dieselben Werte:

	Rotationsdauer	Löslichkeitsverhältnis	Abnahme um
Prim. Natriumurat	15 Minuten	1: 667	4,7 %
» »	8 Tage	1: 699	
» Kaliumurat	15 Minuten	1: 374	7,0 %
» »	8 Tage	1: 402	
» Ammoniumurat	15 Minuten	1: 1273	31,7 %
» »	8 Tage	1: 1863	

Durch dieses Ergebnis wird zugleich der Gedanke an die Möglichkeit irgend eines Fehlers in der Versuchsanordnung ausgeschlossen.

Beim Ammoniumurat lassen die Zahlen und die Kurven kaum einen Zweifel an der Tatsache der Löslichkeitsabnahme zu: beim Natrium- und Kaliumurat dagegen läßt sich einwenden, daß die Veränderlichkeit der Löslichkeitswerte innerhalb der Fehlergrenzen liegen könnte.

Stellt man die Fehlergrenzen a (Differenzen der Grenzwerte nach kurzer Zeit) der Löslichkeitsabnahme b innerhalb langer Zeit gegenüber, so zeigt sich, daß die letztere durchweg erheblich größer ist.

Urat	a 10 ²	b 10 ²
18° Natrium	4	7
Kalium	8	15
Ammonium	1,5	15
37° Natrium	6	7
Kalium	10	18
Ammonium	5	25

Auch zeigt das Kurvenbild (S. 162) eine trotz der mäßigen Krümmung der Kurve anfangs schnellere, später langsamere, aber entschiedene Tendenz zum Sinken.

Am ausgesprochensten tritt dieses beim Ammoniumsalz hervor. Hier läßt sich mit einem Blick die Löslichkeitsabnahme und die Veränderung der Geschwindigkeit in zweifelsfreier Weise übersehen.

Bei allen drei Uraten besteht also neben dem Lösungsmaximum ein Lösungsminimum. Da diese Erscheinung gerade für das Verhalten der Salze im Organismus von besonderer Bedeutung sein dürfte, werde ich in weiteren Untersuchungen dieses Lösungsminimum festzustellen versuchen.

Aus den Versuchen geht schließlich noch hervor, daß

1. die Tendenz zur Löslichkeitsabnahme sowohl bei 18° wie bei 37° beim Natrium- und Kaliumurat annähernd gleich groß, beim Ammoniumurat aber 4—5mal größer ist und

2. die Steigerung der Temperatur von 18 auf 37° auf diese Tendenzen keinen Einfluß hat.

Die Gründe der Löslichkeitsabnahme.

His und Paul haben festgestellt,¹⁾ daß, wenn Kohlensäure in eine wässrige Aufschwemmung von primärem Natriumurat eingeleitet wird, sich Harnsäure ausscheidet, obwohl diese eine größere Dissoziationskonstante als Kohlensäure hat. Der Vorgang findet seine Erklärung in der verschiedenen starken Löslichkeit der Harnsäure und Kohlensäure. 1 Mol Harnsäure löst sich erst in 6636 l Wasser, 1 Mol Kohlensäure dagegen schon in 44 l. Die Konzentration der H-Ionen in einer gesättigten Kohlensäurelösung ist daher im Verhältnis zu derjenigen in einer gesättigten Harnsäurelösung und mit Rücksicht darauf, daß die Dissoziation der Harnsäure durch die in Lösung befindlichen primären Harnsäureanionen des Natriumsalzes bedeutend zurückgedrängt wird, groß genug, um die Harnsäure in fester Form auszuscheiden.

Da nach His und Paul²⁾ gewöhnliches, ohne besondere Vorsicht aufbewahrtes, destilliertes Wasser Kohlensäure in einer Konzentration von 1 Mol in 1200 l enthalten kann, diese Konzentration demnach etwa die fünffache der Harnsäure beträgt, war zu entscheiden, ob die in meinem nicht einwandfreien Lösungswasser enthaltene Kohlensäure das primäre Salz zersetzte und so die Löslichkeit zu klein erscheinen ließ.

Die Versuche auf Seite 162 und die folgenden Versuche sind mit einem kohlensäurefreien Wasser von der Leitfähigkeit $0,87 \times 10^{-6}$ angestellt. Ein Einfluß der Kohlensäure läßt sich aber aus ihnen nicht konstatieren.

Ammoniumurat,	15 Minuten geschüttelt,	löst sich	1: 2375
»	48 Stunden	»	» » 1: 3085

Es sind auch niemals im Bodenkörper, trotz eifrigen Suchens, Harnsäurekrystalle, die an ihrer Tafel- und Wetzsteinform leicht zu erkennen sind, gefunden worden.

¹⁾ Pharmac. Zeitung, 1900.

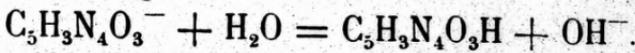
²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

Es war weiterhin an einen etwaigen Einfluß der chemisch wirkenden Strahlen des Lichtes zu denken. Doch zeigt der hierunter aufgeführte Versuch, bei dem ein Schüttelkolben vollständig von allen Lichtstrahlen abgeschlossen in einem Säckchen von schwarzem Tuch sich befand, daß dieser Einfluß nicht vorhanden sein kann.

		Rotations- dauer	Löslichkeit
Ammoniumurat Nr. 42.	Ohne Lichtabschl.	48 Stunden	1 : 3013
	mit	48	1 : 3085

Da die harnsauren Salze aus einer schwachen Säure und einer starken Base bestehen, könnte man an eine hydrolytische Spaltung denken, durch welche freie Harnsäure gebildet und infolge ihrer Schwerlöslichkeit ausgeschieden werden könnte. Bei manchen anorganischen Salzen sind derartige Ausfällungen gut zu beobachten.

Die hydrolytische Spaltung eines Urats läßt sich ausdrücken durch die Gleichung:



Nach Ablauf der Reaktion müssen dann in der Lösung folgende Gleichgewichte bestehen:

$$\frac{CH^+ \cdot C_5H_3N_4O_3^-}{C_5H_3N_4O_3H} = K_1$$

$$CH \cdot COH = K$$

Durch Division ergibt sich:

$$\frac{COH \cdot C_5H_3N_4O_3H}{C_5H_3N_4O_3^-} = \frac{K}{K_1} \text{ oder } \frac{C^{2OH}}{C_5H_3N_4O_3^-} = \frac{K}{K_1}$$

denn



sind nach der obigen Reaktionsgleichung einander gleich.

Der Grad der Hydrolyse wird gegeben durch den Wert von COH. Es ist also:

$$C_{OH} = \sqrt{\frac{K \cdot C_{C_5H_3N_4O_3}}{K_1}}$$

Es ist nun:

$$K = 0,64 \times 10^{-14}$$

$$K_1 = 0,151 \times 10^{-3} \text{ (nach His und Paul)}^1).$$

Den Wert für $C_{C_5H_3N_4O_3}$, kann man mit Rücksicht auf die fast vollständige Dissoziation und geringe hydrolytische Spaltung der Urate ihrer angewandten Konzentration gleichsetzen. In den bei meinen Untersuchungen vorliegenden gesättigten Lösungen wäre dann

$C_{C_5H_3N_4O_3} \cdot C_{\text{Urat-Kation}} = L$ (Löslichkeitsprodukt) und demnach

$$C_{C_5H_3N_4O_3} = \sqrt{L}$$

So kommen wir zu folgendem Endausdruck:

$$C_{OH} = \sqrt{\frac{K}{K_1}} \sqrt{L}$$

Beim Kaliumurat ist

$$\sqrt{L} = \sqrt{\left(\frac{1}{135}\right)^2} = \frac{1}{135}$$

bei 18°, da 1 Mol in 135 l sich löst. Setzt man nun in die Endgleichung die Zahlenwerte ein, so ist

$$C_{OH} = \sqrt{\frac{0,64 \times 10^{-14}}{0,151 \times 10^{-3} \cdot 135}} = 5,6 \times 10^{-7}$$

das heißt also, in einem Liter einer gesättigten Kaliumuratlösung sind bei 18° $5,6 \times 10^{-7}$ Mol hydrolytisch gespalten, oder da ja

$$C_{OH} = C_{C_5H_3N_4O_3H}$$

ist, in ebensoviel Harnsäure umgewandelt.

Nach His und Paul²⁾ löst sich 1 Mol Harnsäure in 6636 l, $5,6 \times 10^{-7}$ Mol also in 0,003 l, die gerade genügen, um das Ausfallen der Harnsäure zu verhindern.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

Diese Ableitung gilt nur für die Salze der starken Basen Kalium und Natrium.

Für das Ammoniumurat, das Salz der schwachen Base, gilt nach Van't Hoff¹⁾ folgende Beziehung:

$$\frac{C_{\text{Base}} \cdot C_{\text{Säure}}}{C_{\text{Salz}}^2} = \frac{K}{K_1 K_2}$$

$$K = C_{\text{OH}} \cdot C_{\text{H}} = 0,64 \cdot 10^{-14},$$

$$K_1 = \frac{C_{\text{NH}_4} \cdot C_{\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4\text{OH}}} = 1,8 \cdot 10^{-5}, ^2)$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}} \cdot C_{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3}}{C_{\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3\text{H}}} = 0,151 \cdot 10^{-3}, C_{\text{Salz}}^2 = \sqrt{\left(\frac{1}{447}\right)^2}$$

Dann ist:

$$C_{\text{Base}} = C_{\text{Säure}} = \sqrt{\frac{0,64 \cdot 10^{-14}}{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,151 \cdot 10^{-3}} \left(\frac{1}{447}\right)^2}$$

$$= 34 \cdot 10^{-7}$$

$$\text{Hydrolysengrad} = \frac{C_{\text{Base}}}{C_{\text{Salz}}} = \frac{34 \cdot 10^{-7}}{2,24 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 1,5 \cdot 10^{-3} = 0,15\% ^3)$$

$$C_{\text{OH}} = \frac{K_1 \cdot C_{\text{NH}_4\text{OH}}}{C_{\text{NH}_4}} = \frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 34 \cdot 10^{-7}}{2,24 \cdot 10^{-3}}$$

$$= 0,27 \cdot 10^{-7}$$

Da der Neutralpunkt

$$(C_{\text{OH}} = C_{\text{H}}) = 0,8 \cdot 10^{-7}$$

ist, wird die Ammoniumuratlösung im Gegensatz zu den beiden anderen Salzen, bei denen der Neutralpunkt unterhalb von C_{OH} liegt und so eine schwach alkalische Reaktion bedingt, schwach sauer reagieren.

¹⁾ Van't Hoff, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 125 u. 130.

²⁾ Abegg, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, 3, S. 74, 1907.

³⁾ Ist nach der Theorie von der Verdünnung unabhängig.

Die gebildete Harnsäure von $34 \cdot 10^{-7}$ Mol bedarf zur Lösung 0,024 l.

Da allen Berechnungen immer 1 l Lösungswasser zugrunde liegt, kann die Hydrolyse nicht Ursache der Löslichkeitsverminderung sein.

Weil die Kenntnis des Hydrolysegrades der Urate sowie die OH-Konzentration für mancherlei Zwecke von Interesse ist, seien hierunter die Werte, bezogen auf 1 l einer gesättigten Lösung (ausgedrückt in Bruchteilen der Normallösung), zusammengestellt:

18°.

$1/135$ (0,0074)-norm. Kaliumurat $C_{OH} = 5,6 \times 10^{-7}$,
hydrolysiert 0,0076 %.

$1/250$ (0,004)-norm. Natriumurat $C_{OH} = 4,12 \times 10^{-7}$,
hydrolysiert 0,001 %.

$1/44$ (0,002)-norm. Ammoniumurat
 $C_{OH} = 0,27 \times 10^{-7}$
 $C_{Harnsäure} = 34 \times 10^{-7}$
hydrolysiert 0,15 %.

Für 37° lassen sich exakte Werte zunächst nicht geben, weil die Konstanten noch unbekannt sind. Doch läßt sich mit Sicherheit sagen, daß auch bei dieser Temperatur die Hydrolyse auf die Löslichkeitsabnahme ohne Einfluß ist.

Nach Ostwald¹⁾ tritt eine Änderung der Löslichkeit ein, wenn der gelöste Stoff in mehreren Modifikationen, also einer krystallinen und einer amorphen, vorkommt und in der Lösung aus der einen in die andere Form übergeht. Ich habe aber mit besonderer Sorgfalt durch mikroskopische Untersuchungen darauf geachtet, daß die verwendeten Salze durchweg krystallinisch, ohne Einschluß amorpher Beimengungen, waren.

Bei der Prüfung der Dissoziationskonstante starker Elektrolyte, also insbesondere Salze, ergaben sich Anomalien für den Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes $\frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$ insofern, als dessen Werte für die verschiedenen Konzentrationen c erheb-

¹⁾ Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. A., 1903.

lich von der Forderung der Konstanz abweichen. Da diese Wertveränderungen in gewisser Weise den von mir gefundenen Löslichkeitsveränderungen analog sind, könnten einige chemische Tatsachen, Selbstkomplexbildung und Hydratation der Ionen, die zur Erklärung der Veränderlichkeit der Dissoziationskonstante herangezogen sind,¹⁾ auch für die Löslichkeitsveränderung in Betracht kommen.

Die Selbstkomplexbildung²⁾ ist eine Anlagerung undissoziierter Molekeln des Elektrolyten an eine seiner Ionenarten und somit eine Verringerung der Zahl selbständiger Molekeln. In dem Falle gesättigter Lösungen müßte also zur Aufrechterhaltung des Löslichkeitsprodukts:

$$C_{\text{Anion}} \cdot C_{\text{Kation}} = L$$

neues Salz gelöst, die Löslichkeit also erhöht werden. Diese Vorstellung ist deswegen hier nicht anwendbar.

Die Hydratation³⁾ besteht darin, daß die Ionen Komplexe mit dem Lösungsmittel bilden. Mit jedem Mol eines sich bildenden Komplexes müßte also mindestens 1 Mol Lösungsmittel verschwinden. Unter der Voraussetzung, daß sonst keinerlei Veränderungen in dem System erfolgen, muß bei gesättigten Lösungen der abnehmenden Menge des Lösungsmittels entsprechend Salz ausfallen und so die Löslichkeit abnehmen.

1 Mol Ammoniumurat löst sich in 447 l, also in 24834 Mol Wasser. In 1 Mol lösen sich demnach $\frac{186,2}{24834} = 0,00749$ g Urat; d. h. also für je 1 Mol Wasser, das verschwindet, können 0,00749 g Salz weniger gelöst werden. In diesem Sinne gedeutet sind nun nach Versuch VII und VIII $0,4768 - 0,3295 = 0,1473$ g aus der Lösung wieder verschwunden, demnach $\frac{0,1473}{0,00749}$ Mol = 197 Mol = 3546 g Wasser zur Hydratation verbraucht. Da

¹⁾ Abegg, Theorie der elektrolytischen Dissoziation.

²⁾ Hittsdorf, Pogg. Ann., S. 106, 385 und 546 (1859); Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XIII, S. 262 (1894); Noyes, Ibid., Bd. XXXVI, S. 63 (1901); Steele, Ibid., Bd. XL, S. 722 (1902).

³⁾ W. Bilz, Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XL, S. 217 (1902).

die vorhandene Menge des Lösungswassers aber nur etwa 180 g betrug, ist erwiesen, daß hier die Hydratation zur Erklärung der Löslichkeitsabnahme nicht herangezogen werden kann.

In analoger Weise ermittelt, würde bei den beiden andern Uraten die Hydratation etwa 90 g, gleich der Hälfte des vorhandenen Lösungswassers, betragen und an sich wohl möglich sein: doch ist einerseits eine so weitgehende Hydratation noch nirgends beobachtet und im höchsten Grade unwahrscheinlich, andererseits die Ausnahmestellung des Ammoniumurats in keiner Weise zu rechtfertigen. Es muß demnach auch hier eine Deutung der Löslichkeitsabnahme in diesem Sinne abgelehnt werden.

Die Beobachtung, daß einige anorganische Salze ihren Krystallwassergehalt ändern, wenn die Temperatur, bei der sie sich gebildet haben, geändert wird, führt zu der Überlegung, daß die Urate, die sich ja bei weit höheren als den Versuchstemperaturen gebildet haben, in analoger Weise sich in Salze mit höherem Krystallwassergehalt umwandeln, den Rückstand also an Gewicht vermehren und so eine Löslichkeitsabnahme vortäuschen könnten. In diesem Sinne gedeutet, müßte also 1 Mol Ammoniumurat etwa 5 Mol H_2O , 1 Mol Natrium- und Kaliumurat je 1 Mol H_2O addiert haben. Nun ist aber die Löslichkeitsabnahme bei 37° der bei 18° fast gleich, d. h. also in diesem Falle, auch das Maß der Krystallwasserbildung. Da derartige beobachtete Umwandlungen bei anderen Temperaturen aber auch andere Werte haben, ist eine Erklärung der Löslichkeitsabnahme bei den Uraten in diesem Sinne nicht zu geben.

Es wäre möglich, daß die Urate schwerer lösliche Komplexverbindungen bildeten, wobei an die von Sir W. Roberts¹⁾ genauer studierten Quadriurate zu denken wäre. Indessen sind diese in rein wässriger Lösung nicht haltbar, außerdem amorph und an ihrer mikroskopischen Gestalt kenntlich. Der Rückstand bei meinen Löslichkeitsversuchen enthielt indessen niemals die von Roberts beschriebenen kugeligen Gebilde.

¹⁾ Sir W. Roberts, Uric Acid, Gravel and Gout, London 1892.

Von Ostwald¹⁾ und G. A. Hulett²⁾ ist nachgewiesen, daß Substanzen unter 2 % Löslichkeit infolge Beziehungen der Oberflächenenergie zur Korngröße ihre Löslichkeit merklich vermindern, wenn sie längere Zeit mit dem Lösungsmittel in Berührung bleiben.

Diese Autoren folgern aus der Annahme, daß der Lösungsdruck eines Körpers und demnach seine wirkliche Löslichkeit eine Funktion der Oberflächenenergie ist, die Löslichkeit mit dem Abnehmen dieser, also mit dem Größerwerden der einzelnen Teilchen, abnimmt und umgekehrt.

Nun ist in einem heterogenen System, gebildet aus einer Lösung in Berührung mit einer Menge verschieden großer Teilchen einer Substanz, die Lösung in bezug auf die kleinsten Teilchen gesättigt, in bezug auf die größten aber übersättigt; diese müssen wachsen und eine Verminderung der Konzentration der Lösung verursachen. Dadurch wird wieder das Gleichgewicht mit den kleinen Teilchen zerstört, und diese werden aufgelöst. So gehen die Umformungen weiter, bis die Oberflächenenergie ein bestimmtes Minimum erreicht hat, denn nur dann ist das System in Gleichgewicht.

Durch entsprechende Versuchsanordnungen konnte Hulett zeigen, daß die Löslichkeitsabnahme innerhalb 9—10 Tagen bei Gips 20 %, beim Baryumsulfat sogar 80 % betrug.

Diese Vorstellung von der Löslichkeitsabnahme läßt sich im allgemeinen gut auf die Löslichkeitsabnahme der Urate übertragen. Schwerlöslichkeit, Kurvenbild, Beobachtungszeit, Gleichheit des Vorganges bei 18° und 37°, die große Wahrscheinlichkeit eines Löslichkeitsminimums sprechen durchaus dafür. Doch ergeben andere Beobachtungen und Überlegungen recht schwer wiegende Bedenken.

Je schwerer ein Salz sich löst, desto größer wird, wie das Beispiel von Gips- und Baryumsulfat zeigt, die Löslichkeitsabnahme sein.

Nun verhalten sich Löslichkeit und Löslichkeitsabnahme bei den Uraten annähernd so:

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXXIV, S. 435.

²⁾ Ibid., Bd. XXXVII, S. 385; Bd. XLVII, S. 357.

Urat		Löslichkeit	Löslichkeits- abnahme
18°	Kaliumurat	1 : 653	8,4 %
	Natriumurat	1 : 1201	7,8 %
	Ammoniumurat	1 : 2415	31,0 %
37°	Kaliumurat	1 : 370	7,0 %
	Natriumurat	1 : 665	4,7 %
	Ammoniumurat	1 : 1352	31,7 %

Das am schwersten lösliche Ammoniumurat hat zwar die größte Löslichkeitsabnahme, die beiden andern Urate verhalten sich aber gerade umgekehrt; das ist um so auffallender, als der Unterschied in der Löslichkeit fast 100% beträgt.

F. Kohlrausch¹⁾ hat überhaupt den Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeit geleugnet. Wenn nun auch nach den Arbeiten von Hulett dessen Ansicht nicht mehr haltbar ist, so erscheint es mir bei einem Vergleich zwischen meinen Versuchsanordnungen und denen Huletts unstatthaft, beim Ammoniumurat diese weitgehende Löslichkeitsabnahme einfach mit der Veränderung der Korngröße erklären zu wollen. Hulett hat außer verschiedenen anderen Maßnahmen feinste Technik bei Pulverisierung der Substanz angewandt, ich habe nur darauf geachtet, daß die Salze einigermaßen gut gepulvert waren. Nach Rothmund²⁾ ist aber nur dann eine anormale Löslichkeit zu erwarten, wenn die zu untersuchende Substanz außergewöhnlich fein ist. Während die obere Grenze bei Gips 2 μ betrug, war nach meinen Messungen die Größe der Uratkrystalle sicherlich größer als 2 μ .

Nach Huletts Angaben war die Größe der Gipskrystalle in der neuntägigen Versuchsdauer von 0,3 μ auf 2 μ im Durchmesser, also ums Siebenfache, gewachsen. Ich versuchte die Größe der Uratkrystalle zu messen. Indessen haben diese Nadelform und sind schon in dem Zustand, in dem sie dem Lösungswasser zugefügt werden, von so verschiedener Dicke

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. XLIV, S. 199.

²⁾ Handbuch der angewandten Chemie, Bd. VII, S. 109, 1907.

und Länge, daß ein Mittelwert, selbst aus Zählung sehr zahlreicher Individuen gewonnen, nur sehr beschränkten Wert hat. Zudem zerbrechen die Nadeln beim Filtrieren und beim Pulvern des Trockenrückstandes, sodaß aus diesen auf die ursprüngliche Korngröße in der Flüssigkeit nicht mehr rückgeschlossen werden darf.

Auch Versuche, die Krystallindividuen, in oestimmten Gewichtsverhältnissen aufgeschwemmt, in einer Zeisschen Zählkammer zu zählen, haben zu keinem sicheren Ergebnis geführt.

Wenn nach alledem ein gewisser Einfluß der Korngröße auf die Löslichkeitsabnahme zuzugeben ist, so lassen anderseits die verschiedenen angeführten Tatsachen und Überlegungen eine eindeutige Erklärung der Löslichkeitsabnahme in diesem Sinne zunächst nicht zu.

Schließlich wäre noch an eine Veränderung der Natur des Lösungsmittels zu denken. Nach Roth,¹⁾ Rothmund²⁾ und Biltz³⁾ wird die lösende Wirkung des Wassers merklich durch Zusatz von Elektrolyten, besonders solcher mit mehrwertigen Ionen, verringert. Nernst⁴⁾ führt diesen Einfluß auf die Veränderung der Dichte des Wassers zurück. Da aber derartige Veränderungen sehr viel schneller vor sich gehen müssen, als sich die beobachtete Löslichkeitsabnahme bei den Uraten vollzieht, ist auch diese Deutung nicht angängig.

So muß die festgestellte Löslichkeitsabnahme bei den drei Uraten vorläufig unaufgeklärt bleiben.

In späteren Untersuchungen soll dieser interessanten Erscheinung aber weiter nachgegangen werden.

Die gefundenen höchsten Löslichkeiten des primären Kalium-, Natrium- und Ammoniumurats bei 18° und 37°.

Zur Ermittlung der betreffenden Löslichkeiten sind nur die Versuchsergebnisse herangezogen worden, welche als unbedingt zuverlässig betrachtet werden konnten. Die Abweichungen der

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XXIV, S. 114.

²⁾ Ibid., Bd. XXXIII, S. 401.

³⁾ Ibid., Bd. XLIII, S. 41.

⁴⁾ Theoretische Chemie, S. 382.

einzelnen Versuchsergebnisse sind auf Seite 163 näher definiert und als innerhalb der Fehlergrenzen liegend anzusehen.

Zur Ermittlung der Löslichkeitswerte bei 37° sind auch Versuche verwertet worden, bei denen die Salze etwas länger als 15 Minuten, dem Sättigungszeitpunkt, rotiert haben, um Fehler auszuschließen, die sich durch etwaige Übersättigung hätten ergeben können, wenn auch eine solche, nach den Versuchsergebnissen zu urteilen, nicht bestanden zu haben scheint.¹⁾

Woher beim Natriumurat die Unterschiede zwischen den von His und Paul (S. 53) und von mir gewonnenen Werten herrühren, läßt sich zunächst noch nicht angeben. Zwar war die Bereitung der Salze verschieden; Nr. IIa und IIb des Versuchs von His und Paul sind mit einem Natriumurat ange stellt, das auf kaltem Wege gewonnen war durch Auflösen der Harnsäure in überschüssiger Natronlauge und langsamem Überleiten von Kohlensäure; Nr. IIIa und b mit einem Präparat, das aus amorphem Urat durch Umkrystallisieren in heißer Natriumchloridlösung gewonnen war. Indessen war jede dieser Fraktionen auf ihren Harnsäuregehalt geprüft worden und hatte den für $C_5H_3N_4O_3Na + H_2O$ berechneten Wert ergeben.

Die Werte für das Kalisalz stimmen innerhalb der Fehlergrenzen mit den meinigen überein; für das Ammoniumsalz ist die von His und Paul gefundene Löslichkeit geringer, woran wahrscheinlich die lange Berührungsdauer von Salz und Lösung schuld ist, sodaß His und Paul nicht den maximalen Löslichkeitswert erhalten haben.

Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse.

1. In wässerigen Lösungen sind nur die primären harnsauren Salze beständig. Die Angaben in der Literatur über die Konzentration sekundärer harnsaurer Salze in wässerigen Lösungen beruhen also auf einem grundsätzlichen Irrtum.

2. Das primäre harnsaure Natrium hat auf 1 Mol Salz 1 Mol H_2O -Krystallwasser, das primäre harnsaure Kalium und Ammonium sind krystallwasserfrei.

¹⁾ Die Löslichkeitswerte sind auf nebenstehender Tabelle zusammengestellt.

	Nr. des Ver- suchs	Rotations- dauer	Es lösen sich Gramme Salz in Gramm Aqua	Löslich- keits- verhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter
18° I. Harnsaures Kalium	Urat Nr. 23	2 Stunden	a) 0,273 in 175,6	1:643	1 Mol = 206,3	133
		2 „	b) 0,280 „ 180,4	1:644	1,5547	133
	Urat Nr. 24	2 „	0,282 „ 179,8	1:638	1,5684	132
		2 „	a) 0,236 „ 158,86	1:673	1,4856	139
			b) 0,238 „ 159,12	1:669	1,4958	138
			Mittel:		1:653	1,5313
II. Harnsaures Natrium	Urat Nr. 4	45 Minuten	a) 0,135 in 157,6	1:1167	1 Mol (wasserhaltig) = 208,2	243
		45 „	b) 0,1395 „ 163,06	1:1169	0,8566	243
	Urat Nr. 6	45 „	a) 0,1525 „ 184,1	1:1207	0,8284	251
		45 „	b) 0,1545 „ 185,3	1:1200	0,8338	250
			a) 0,133 „ 164,3	1:1235	0,8095	257
			b) 0,131 „ 161,1	1:1230	0,8131	256
		Mittel:		1:1201	0,8328	250
III. Harnsaures Ammonium	Urat Nr. 42	15 Minuten	a) 0,074 in 175,7	1:2375	1 Mol = 186,2	440
		15 „	b) 0,088 „ 216,5	1:2460	0,4212	456
	Urat Nr. 44	15 „	a) 0,070 „ 171,3	1:2447	0,4065	453
			b) 0,074 „ 176,7	1:2388	0,4086	442
			c) 0,0685 „ 164,9	1:2403	0,4188	446
			Mittel:		1:2415	0,4154

Nr. des Ver- suchs	Rotations- dauer	Es lösen sich Gramme Salz in Gramm Aqua	Löslich- keits- verhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter
37°. I. Harnsaures Kalium					
Urat Nr. 23					
1	120 Minuten	a) 0,4745 in 172,2 b) 0,4585 * 168,5	1 : 363 1 : 367	1 Mol = 206,3 2,7555 2,7210	75 76
3	30 "	0,4450 * 164,61	1 : 370	2,7034	76
5	15 "	0,4195 * 157,06	1 : 374	2,6709	77
2	120 "	0,4525 * 170,75	1 : 377	2,6500	78
Urat Nr. 24					
Mittel: 1 : 370 2,7002 76					
II. Harnsaures Natrium					
Urat Nr. 4					
1	45 Minuten	0,2655 in 172,1	1 : 648	1,5427	135
3	45 "	0,2575 * 167,7	1 : 651	1,5355	135,6
5	15 "	0,2275 * 151,72	1 : 667	1,4994	139
2	45 "	0,2285 * 154,88	1 : 678	1,4753	141
4	45 "	a) 0,2320 * 156,56 b) 0,2415 * 161,97	1 : 675 1 : 671	1,4819 1,4910	140,6 139,7
Mittel: 1 : 665 1,5043 138					
III. Harnsaures Ammonium					
Urat Nr. 41					
7	15 Minuten	0,111 in 152,68	1 : 1375	0,7272	255
3	30 "	0,1235 * 170,66	1 : 1392	0,7237	256
1	30 "	0,1195 * 160,52	1 : 1343	0,7445	249
5	15 "	0,1105 * 142,5	1 : 1289	0,7754	239
2	30 "	0,1165 * 158,34	1 : 1359	0,7358	252
Mittel: 1 : 1352 0,7413 250					

3. Alle Salze, am leichtesten das Ammoniumurat, zersetzen sich beim Erwärmen über 60° , indem sie an der Oberfläche eine rötliche Färbung annehmen. Auch unterhalb 60° bei längerer Erwärmung und selbst bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Monate tritt die Zersetzung ebenfalls auf.

4. Es ergab sich die bemerkenswerte Tatsache, daß die Löslichkeit der Salze nach Erreichung des Sättigungspunktes allmählich wieder abnimmt und die Geschwindigkeit dieser Abnahme immer geringer wird, je länger man das Salz schüttelt. Es besteht also mit größter Wahrscheinlichkeit neben einem Lösungsmaximum unter den gleichen äußeren Bedingungen ein Lösungsminimum.

Die Tendenz zur Löslichkeitsabnahme ist sowohl bei 18° wie bei 37° beim Kalium- und Natriumurat annähernd gleich groß, beim Ammoniumurat aber 4—5mal größer.

Die Änderung der Temperatur von 18° auf 37° hatte auf diese Tendenzen keinen Einfluß.

Die Ursachen dieser Löslichkeitsabnahme konnten bisher nicht mit Sicherheit aufgefunden werden.

5. Die gefundene höchste Löslichkeit der drei Urate, deren Sättigungspunkt sowie deren Hydrolysengrad hat folgende Werte (siehe Tab. S. 178).

Literaturverzeichnis.

1. His und Paul, Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen (Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900, und Pharmaz. Zeitung, 1900).

2. Bensch, Allan und Baumgarten, Harnsaure Salze (Liebig's Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. LIV, S. 183; Bd. LXV, S. 181, und Bd. CXVII, S. 106).

3. Maly, Jahresbericht der Chemie (1863, S. 621).

4. Ostwald, Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper (Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. XXXV, S. 435).

5. Hulett, Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Löslichkeit: Löslichkeit und Korngröße (Zeitschrift f. physik. Chemie, Bd. XXXVII, S. 385, und Bd. XLVII, S. 357).

6. F. Kohlrausch, Über gesättigte wässrige Lösungen schwer löslicher Salze (Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. XLIV, S. 199).

	18°	37°							
	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter	Der Sättigungspunkt wird erreicht in Minuten	In 1 l einer gesättigten Lösung ist	Es sind hydrolysiert %	Bemerkungen		
I. Prim. harnsaures Kalium	1 : 653	1,5313	135	120	$\text{COH} = 5,6 \times 10^{-7}$	0,0076	Schwach alkalisch		
II. „ „ Natrium	1 : 1201	1,8328	250	45	$\text{COH} = 4,12 \times 10^{-7}$	0,001	Desgl.		
III. „ „ Ammonium	1 : 2415	0,4141	447	15	$\text{COH} = 0,27 \times 10^{-7}$ $\text{CHarnsäure} = 34 \times 10^{-7}$	0,15	Schwach sauer		
I. Prim. harnsaures Kalium	1 : 370	2,7002	76	} 15					
II. „ „ Natrium	1 : 665	1,5043	138						
III. „ „ Ammonium	1 : 1352	0,7413	250						

7. Abegg, Die Theorien der elektrolytischen Dissoziation. Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. III, 3, S. 74, 1907.
8. Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe, 2. A., 1906.
9. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. A., 1903.
10. Nernst, Theoretische Chemie, 5. A., 1907.
11. Traube, Grundriß der physik. Chemie, 1904.
12. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, 1907.
13. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 3. A., 1903.
14. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 2. A., 1902.
15. Sir W. Roberts, Uric Acid. Gravel and Gout, London 1892.
16. Van't Hoff, Vorlesung über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, S. 125 u. 130.

Die Untersuchungen sind im Laboratorium der medizinischen Klinik in Göttingen unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. med. His im Wintersemester 1906/07 und Sommersemester 1907 ausgeführt worden.
