

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

Von
Dr. med. F. Gudzent.

Mit zwei Kurvenzeichnungen.

(Aus der I. med. Universitätsklinik Berlin (Charité). Direktor: Geheimrat Prof. Dr. His.)
(Der Redaktion zugegangen am 26. März 1909.)

In meiner in dieser Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2, S. 150 ff., veröffentlichten Arbeit über das Verhalten der harnsauren Salze in Lösungen war u. a. festgestellt worden, «daß die Löslichkeit des primären Ammonium-, Natrium- und Kaliumurats nach Erreichung des Sättigungspunktes allmählich wieder abnimmt und die Geschwindigkeit dieser Abnahme immer geringer wird, je länger das Urat mit seinem Lösungsmittel, Wasser, in Berührung bleibt, ferner, daß die Tendenz zur Löslichkeitsabnahme beim Kalium- und Natriumurat gleich groß, beim Ammoniumurat aber vier- bis fünfmal größer gefunden wurde und die Änderung der Lösungstemperatur von 18° auf 37° auf diese Tendenzen keinen Einfluß hatte».

Über die Ursachen der Löslichkeitsabnahme konnte in der damaligen Arbeit kein Aufschluß gegeben werden.

Ich setzte die Untersuchungen fort, da diese Erscheinung vielleicht für das Verhalten der Salze im Organismus von Bedeutung sein könnte.

Die Löslichkeitswerte der untersuchten harnsauren Salze waren in der Weise ermittelt worden, daß eine gewogene Menge Substanz mit einer bestimmten Menge Wasser bei konstanter Temperatur eine bestimmte Zeit geschüttelt, die Lösung filtriert und der Rückstand gewogen wurde.¹⁾

Dadurch, daß die Schütteldauer in systematischer Weise zwischen 15 Minuten und 8 Tagen variiert wurde, wurde die

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 157.

erwähnte Erscheinung der Löslichkeitsabnahme der Urate aufgedeckt.

Nach einer Schütteldauer von etwa 140 Stunden wird bei 18° die Grenze der Löslichkeitsabnahme erreicht. Darüber hinaus bleiben die Werte für die Löslichkeit konstant. Durch irgend eine Umwandlung aus einem unbeständigen Körper mußte sich also ein beständiger gebildet haben. Der Verlauf der Kurve, die für die Löslichkeitsabnahme des Ammoniumurats mit befriedigender Genauigkeit hatte konstruiert werden können (diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 162), spricht ebenfalls für eine derartige Umwandlung.

Die Entscheidung konnte dadurch getroffen werden, daß der nach 140 Stunden Schütteldauer im Schüttelkolben vorhandene Körper durch Abfiltrieren gewonnen, getrocknet und auf seine Löslichkeit von neuem geprüft wurde. Es war, falls eine Umwandlung vorlag, zu erwarten, daß dieser Körper nach Sättigung, d. h. nach $\frac{1}{4}$ Stunde Schütteldauer, denselben niedrigen Löslichkeitswert aufweisen würde, den er vorher nach 140 Stunden Schütteldauer erreicht hatte, und daß dieser Wert sich nicht mehr änderte.

Versuch.

I. a) Ammoniumurat Nr. 44 zeigte nach 8 tägiger Schütteldauer eine Löslichkeit von 1 : 1863 ;

b) Der ungelöste Rückstand hatte nach $\frac{1}{4}$ Stunde Schütteldauer eine Löslichkeit von 1 : 1830.

II. a) Ammoniumurat Nr. 45 zeigte nach 8 tägiger Schütteldauer eine Löslichkeit von 1 : 1831 ;

b) Der Rückstand dieses Versuchs wurde 10 Stunden geschüttelt; er hatte eine Löslichkeit von 1 : 1829.

III. a) Natriumurat Nr. 6 zeigte nach 8 tägiger Schütteldauer eine Löslichkeit von 1 : 699 ;

b) Der Rückstand dieses Versuchs hatte nach $\frac{1}{4}$ Stunde Schütteldauer eine Löslichkeit von 1 : 705.

Die Versuche beweisen, daß in der Tat eine Umwandlung vorliegt und sich aus einem unbeständigen leichter lös-

lichen Körper a ein beständiger schwerer löslicher Körper b bildet.

Von einem genauen Studium der Umwandlung und des Körpers b, insbesondere seiner chemischen Zusammensetzung, war eine Aufklärung des ganzen Vorganges zu erwarten.

Methodik.

Da die anfangs erwähnte Methode des Rückwägens der ungelösten Substanz die Untersuchungen sehr mühsam und zeitraubend gestaltete, bediente ich mich für einen großen Teil der weiteren Untersuchungen mit ausgezeichnetem Erfolge der von F. Kohlrausch angegebenen Wechselstrommethode zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten in der von W. Ostwald-Luther¹⁾ beschriebenen Form.

Das eine der Widerstandsgefäße (Widerstandsgefäß I) entsprach in Gestalt und Ausführung genau der Figur 17, S. 402 des unten zitierten Handbuchs, im wesentlichen also dem von Arrhenius angegebenen. Das Platinieren der Elektroden erfolgte nach Lummer und Kurlbaum.

Ein zweites Widerstandsgefäß (Widerstandsgefäß II) war genau dem ersten nachgebildet, nur mit dem Unterschiede, daß der Hartgummideckel durch einen genau eingeschliffenen Glasdeckel mit eingeschliffenem Thermometer ersetzt wurde und die Elektroden unplatinieren waren.

Die Lösungen wurden in einem besonderen Gefäß durch Rotation einer wässrigen Aufschwemmung von Urat unter genau denselben Vorsichtsmaßregeln wie bei den Löslichkeitsversuchen²⁾ hergestellt und die Lösung, nachdem die größten aufgeschwemmten Partikelchen sich abgesetzt hatten, mittels eines Hebers in das Widerstandsgefäß übergeführt. Ein Filtrieren der Lösungen konnte unterbleiben, weil durch Versuche gefunden wurde, daß die nach dem Absetzen in der Lösung noch suspendierten Partikelchen keinen merklichen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübten. Der reziproke Wert des gefundenen Wider-

¹⁾ Ostwald-Luther, Hand- u. Hilfsbuch zur Ausführung physico-chemischer Messungen. Leipzig 1902, S. 395 ff.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 157.

standes ist die spezifische Leitfähigkeit des untersuchten Elektrolyten.

Für die in bezug auf die spezifische Leitfähigkeit des Wassers anzubringenden Korrekturen wurde der Wert benützt, welchen das direkt aus dem Vorratsgefäß¹⁾ entnommene Wasser

besaß: bei 18° 0,9 bis $1,0 \times 10^{-6}$
 bei 37° 2,4 bis $3,0 \times 10^{-6}$

Als Einheit ist das Leitvermögen eines Körpers angenommen, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 qcm Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt.

Da die Harnsäure nach früheren Versuchen von His und Paul²⁾ durch die mit Platinschwarz überzogenen Elektroden schon nach kurzer Zeit in sehr störender Weise zersetzt werden sollte, war noch zu prüfen, ob auch die harnsauren Salze in ähnlicher Weise von den Elektroden beeinflusst würden. Konzentrationsänderungen der Lösung, die ja nach der erwähnten Beobachtung³⁾ hätten auftreten können, wurden dadurch vermieden, daß die Messungen an dem um $\frac{1}{3}$ seines Volumens verdünnten Filtrat der gesättigten Lösung ausgeführt wurden. Der Einfluß der Kohlensäure der Luft, welcher in so wenig konzentrierten Lösungen sehr bedeutend sein kann, wurde beim Widerstandsgefäß I durch Ankitten des Hartgummideckels ausgeschaltet. (Widerstandsgefäß II besaß einen eingeschlifenen Glasdeckel).

Von dem Körper b wurde auch das Verhalten einer Aufschwemmung geprüft, da hier ja eine Konzentrationsänderung nicht mehr eintritt (s Tab. auf folgender Seite).

Natrium- und Kaliumurat zeigt genau dasselbe Verhalten.

Die Messungen führen also zu dem Resultat, daß die harnsauren Salze weder von den platinieren noch den unplatinieren Elektroden in irgend einer Weise in den bis zu 8 Tagen sich ausdehnenden Beobachtungszeiten beeinflusst werden.

¹⁾ Diese Zeitschrift, S. 158.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, 1900.

³⁾ Seite 38.

Versuch.

Widerstandsgefäß I (Platinierte Elektroden)			Widerstandsgefäß II (Unplatierte Elektroden)		
Ammo- niumurat	Zeit des Verweilens im Wider- standsgefäß	Spezi- fische Leitfähig- keit	Zeit des Verweilens im Wider- standsgefäß	Spezi- fische Leitfähig- keit	Bemerkungen
45 a	15 Min.	0,000287	15 Min.	0,000287	} Filtrat einer Lösung des un- stabilen Körpers a, um etwa $\frac{1}{3}$ ver- dünnt
	8 Tage	0,000287	8 Tage	0,000287	
45 b	15 Min.	0,000371	15 Min.	0,000371	} Filtrat einer Lösung des stabilen Körpers b
	8 Tage	0,000371	8 Tage	0,000371	
	15 Min.	0,000371	15 Min.	0,000371	} Aufschwemmung des stabilen Körpers b
	8 Tage	0,000371	8 Tage	0,000371	

**Vergleichende Löslichkeits- bzw. Leitfähigkeitsversuche
und Umwandlungsbeobachtungen.**

Es wurden nun zunächst eine ganze Reihe von Präparaten von einem jeden der drei Urate hergestellt¹⁾ und diese systematisch in bezug auf ihre spezifische Leitfähigkeit und gleichzeitig auf ihre Löslichkeit durchgeprüft.

Schon bei meiner ersten Arbeit über die Löslichkeit der Urate war mir aufgefallen, daß die einzelnen frisch hergestellten Präparate in ihren Löslichkeitswerten trotz gleicher Untersuchungsbedingungen Differenzen zeigten. Da diese aber immer so klein waren, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen lagen, konnten Schlüsse irgend welcher Art nicht aus ihnen gezogen werden.

Dieses Mal variierte ich aus gewissen Gründen das Herstellungsverfahren bei den einzelnen Präparaten und fand nun, daß die Differenzen zwischen den Löslichkeitswerten beim Am-

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 155.

moniumurat bis zu 23^o/_o, bei den beiden anderen Uraten bis zu 10^o/_o betragen konnten.

Frisch hergestelltes Urat	Nr.	Löslichkeit des frisch hergestellten Präparates nach Sättigung	Die Löslichkeit ist größer als die des stabilen Körpers um ^o / _o	Bemerkungen
Ammonium- urat	44	1 : 1238	30	37 ^o Untersuchungstemp.
	45	1 : 1507	18,5	37 ^o »
	46	1 : 1624	12	37 ^o »
	47	1 : 1440	22	37 ^o »
	48a	1 : 1660	10	37 ^o »
	48b	1 : 1476	20	37 ^o »
	49	1 : 1697	7	37 ^o »
Natriumurat	4	1 : 649	8,5	37 ^o »
	6	1 : 673	5	37 ^o »
	7	1 : 653	8	37 ^o »
	12	1 : 610	14	37 ^o »
	16	1 : 617	13	37 ^o »
Kaliumurat	21	1 : 591	17,5	18 ^o »
	23	1 : 362	10	37 ^o »
	24	1 : 374	7,5	37 ^o »

Diese Erscheinung führte mich zu der Vorstellung, daß die Urate sich schon bei der Herstellung mehr oder weniger umwandeln und vor allem, daß auch das Natrium- und Kaliumurat bei ihrer Bildung eine Löslichkeit haben müssen, die nicht nur 7^o/_o oder 8^o/_o, sondern gleich dem des Ammoniumurats, also mindestens 31^o/_o größer ist als die des stabilen Körpers b.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Vorstellung ließ sich unschwer erbringen.

Theoretisch ist ja zu verlangen, daß bei dem unstabilen Körper a in dem Augenblick seiner Bildung in wässriger Lösung auch die Umwandlung beginnt. Demnach ist zu folgern, daß Urate, welche langsamer aus übersättigten Lösungen auskrystallisieren, sich auch dementsprechend weiter umwandeln müssen. Die gleiche Erscheinung muß sich ferner bei den Präparaten finden, die nicht gleich nach dem Auskrystallisieren aus der Mutterlauge entfernt werden.

In der Tat haben das Natrium- und Kaliumurat die Tendenz, länger in übersättigter Lösung zu verharren wie das Ammoniumurat; während dieses meistens schon nach einer Viertelstunde krystallisiert, brauchen die beiden anderen Urate hierzu fast immer 4 Stunden und mehr. Damit ist schon die Erscheinung, daß die Löslichkeit der frisch hergestellten Natrium- und Kaliumurate nie so hohe Löslichkeitswerte, ausgedrückt durch die Anzahl der Prozente, um die sie größer als die ihres stabilen Körpers b ist, ergeben hat als das Ammoniumurat, hinreichend erklärt.

Zudem gelang es mir bei beiden Uraten einmal durch schnelle Abkühlung, das andere Mal durch Zusatz von viel Alkohol zu der Lösung, schon nach einer Stunde ein krystallinisches Produkt zum Ausfallen zu bringen, das 13% und 14% löslicher war, also einen noch um 6% bzw. 7% höheren Löslichkeitswert aufwies als die anderen Präparate. Die übrigen in dieser Richtung angestellten Versuche scheiterten an der Tendenz dieser Urate, amorph oder nur teilweise krystallinisch auszufallen.

Die andere Folgerung, daß die hergestellten Präparate auch in der Mutterlauge je nach der Zeit ihres Verweilens in derselben sich mehr oder weniger weiter umwandeln müssen, ließ sich ausgezeichnet experimentell beweisen.

Von einem Ammoniumurat wurde eine halbe Stunde nach dem Beginn des Auskrystallisierens ein Teil der Substanz entfernt.

Die Löslichkeit dieses Teiles war 1 : 1476.

Der andere Teil blieb noch 24 Stunden stehn. Seine Löslichkeit betrug nun noch 1 : 1640.

Da die Löslichkeit des stabilen Körpers b 1 : 1848 be-

trägt, hatte die Löslichkeit während des Verweilens des Körpers in der Mutterlauge um 10% abgenommen.

Bei einem Natriumurat war die Löslichkeit des $\frac{1}{2}$ Stunde nach dem Auskrystallisieren entfernten Körpers 1:610.

Der andere Teil, der noch 24 Stunden in der Mutterlauge verblieb, hatte nur noch eine Löslichkeit von 1:630.

Da die Löslichkeit des stabilen Körpers b 1:710 beträgt, hatte die Löslichkeit um 11% abgenommen.

Ist hiermit die geäußerte Anschauung, daß bei der Herstellung der Urate mehr oder weniger umgewandelte Körper gewonnen werden, hinreichend bewiesen, so fehlt doch noch experimentell darzutun, daß der instabile Körper bei allen drei Uraten um genau denselben prozentischen Wert löslicher ist als der stabile und daß die Umwandlung nach derselben Gesetzmäßigkeit erfolgt.

Beide Fragen müssen sich aus exakten Beobachtungen der Umwandlungsvorgänge beantworten lassen.

Es wurde zu diesem Zwecke folgende Versuchsreihe angestellt.

Etwa 0,5 g Urat wurde mit 160 bis 170 ccm Wasser unter Beobachtung der mehrfach beschriebenen Vorsichtsmaßregeln im Thermostaten bei der entsprechenden Temperatur geschüttelt und in bestimmten Zeiträumen dann die Konzentration der Lösung ermittelt.

Als Urate wurden gewählt:

Für 18°

1. Ammoniumurat Nr. 42 (um 31% löslicher als sein stabiler Körper).

2. Natriumurat Nr. 3 (um 8% löslicher als sein stabiler Körper).

Für 37°

1. Ammoniumurat Nr. 48 (um 20% löslicher als sein stabiler Körper).

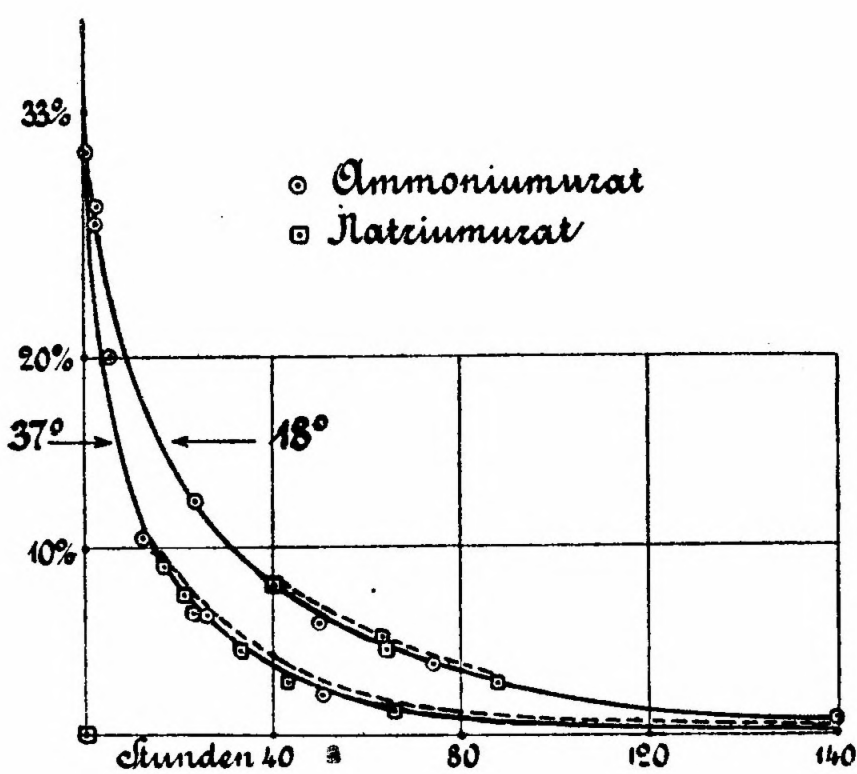
2. Natriumurat Nr. 11 (um 7,5% löslicher als sein stabiler Körper).

3. Natriumurat Nr. 12 (um 9% löslicher als sein stabiler Körper).

Bei allen Uraten handelt es sich bereits um solche Körper,

die mehr oder weniger umgewandelt sind. Für das Experiment ist es bedeutungslos, da zur Beurteilung des ganzen Vorgangs, wie das später ersichtlich werden wird, nur sehr wenige Beobachtungen in irgend einem Teil des Umwandlungsverlaufs notwendig sind. Es ergaben sich folgende Werte:

18°				37°			
Urat	Rotationsdauer	In 1 l sind gelöst g	Die Konzentration ist größer als die des stabilen Körpers um %	Urat	Rotationsdauer	In 1 l sind gelöst g	Die Konzentration ist größer als die des stabilen Körpers um %
Ammoniumurat Nr. 42	15 Min.	0,441	31	Ammoniumurat Nr. 48	15 Min.	0,675	20
	3 Std.	0,422	28		7 Std.	0,604	10,5
	6 »	0,380	20		23 »	0,581	7
	24 »	0,348	12,5		46 »	0,553	2,25
	48 »	0,324	6	Natriumurat Nr. 11	1/4 »	1,523	7,5
	72 »	0,316	4		22 »	1,446	2,5
	140 »	0,306	0,5		45 »	1,430	1,5
Natriumurat Nr. 3	45 Min.	0,855	8	desgl. Nr. 12	1/4 »	1,549	9
	24 Std.	0,828	5	6 »	1,508	6,5	
	48 »	0,810	3	16 »	1,470	4,25	
	140 »	0,790	0,5				



Die gefundenen Werte sind in das nebenstehende Koordinatensystem so eingetragen, daß auf die Abszisse die Rotationsdauer, ausgedrückt in Stunden, auf die Ordinate die Konzentration, ausgedrückt durch die Anzahl der Prozente, um die sie größer als der stabile Körper

b ist, wenn der Wert der größten Löslichkeit gleich 100 gesetzt wird, zu liegen kommt. Die Kurven des Natriumurats sind gestrichelt. Um identische Teile der Kurve vergleichen zu

können, mußte selbstverständlich als Anfangswert für die Abtragung der Rotationsdauer jener Punkt im System gewählt werden, der der gefundenen Anfangskonzentration des untersuchten Urats entspricht.

Wie ein Blick auf die Kurven zeigt, sind sie in ihren identischen Teilen für die beiden untersuchten Urate übereinstimmend und demnach auch übereinstimmend in ihrem ganzen Verlauf. Die Löslichkeit aller drei unstabilen Urate ist demnach quantitativ nach Verlauf gleicher Zeiten, ausgedrückt durch die Anzahl der Prozente, um die sie im gegebenen Zeitmoment größer als die des stabilen Körpers ist, genau die gleiche. Sie muß also auch die gleiche sein in dem Zeitpunkt, wo die Umwandlung beginnt, d. h. wo das Urat chemisch gebildet wird. Durch Extrapolation erhält man sowohl für 18° wie für 37° annähernd denselben Wert von 33%.

Wie in dem Teil über die «Theorie der Umwandlung» gezeigt wird, läßt sich dieser Wert in ausgezeichneter Übereinstimmung auch auf mathematischem Wege erbringen.

Es ist somit bewiesen, daß alle drei Urate sich von einem unstabilen Körper a zu einem stabilen Körper b nach derselben Gesetzmäßigkeit umwandeln und dabei in der Löslichkeit um etwa 33% abnehmen.

Die durch Herstellung aus Harnsäure und Base gewonnenen Präparate sind mehr oder weniger Mischprodukte von a und b.

Daraus erklären sich in einfacher Weise die in der Literatur so verschiedenartig lautenden Angaben über die Löslichkeit der harnsauren Salze. Die Untersucher hatten immer mehr oder weniger umgewandelte Körper in den Händen.

Natur des umgewandelten Körpers.

In zweiter Linie führte die in systematischer Weise durchgeführte Prüfung der spezifischen Leitfähigkeit neben der Bestimmung der Löslichkeit zur Aufklärung der Natur des durch die Umwandlung entstandenen stabilen Körpers b.

Es konnte nämlich festgestellt werden, daß die spezifische Leitfähigkeit gesättigter Lösungen der verschiedenen frisch

hergestellten Präparate um genau so viel größer wie die des stabilen Körpers b war, als deren Löslichkeit die des stabilen Körpers b übertraf, d. h. also, die spezifische Leitfähigkeit ist stets der Konzentration der verschiedenen Präparate ein und desselben Urats proportional.

Urat	Nr.	Löslichkeit des frisch hergestellten Präparats nach Sättigung	Die Löslichkeit ist größer als die des stabilen Körpers um %	Spezifische Leitfähigkeit des frisch hergestellten Präparats nach Sättigung	Die spezifische Leitfähigkeit ist größer als die des stabilen Körpers um %	Untersuchungstemperatur
Ammoniumurat	44	1 : 2300	30	0,0001875	30,5	18°
	45	1 : 2680	18,5	0,000160	18,5	18°
	44	1 : 1283	30	0,000530	30	37°
	45	1 : 1507	18,5	0,000455	18,5	37°
	46	1 : 1624	12	0,0004215	12	37°
	47	1 : 1440	22	0,000476	22	37°
	49	1 : 1715	7	0,000402	7	37°
Natriumurat	4	1 : 649	8,5	0,000706	8,5	37°
	6	1 : 673	5	0,000677	4,5	37°
	7	1 : 653	8	0,000711	8,5	37°
	12	1 : 610	—	0,000752	14	37°
	16	1 : 617	—	0,000744	13	37°
Kaliumurat	21	1 : 591	17,5	0,000655	17,5	18°
	23	1 : 362	10	0,001625	10	37°
	24	1 : 374	7,5	0,00158	7,5	37°

Diese Erkenntnis gestattete zunächst für das Studium der Umwandlung, an Stelle der umständlichen Methode des Rückwägens der ungelösten Substanz die genau, schnell und einfach durchzuführende Bestimmung der Leitfähigkeit der gesättigten Lösung zu setzen, denn die Leitfähigkeit muß ja bei der Umwandlung in genau demselben Maße als die Löslichkeit abnehmen.

Für das Verständnis der Natur des umgewandelten Körpers ergibt sich aber aus dieser Tatsache die wichtige Folgerung, daß das Urat bei der Umwandlung in seiner chemischen Zusammensetzung keinerlei Veränderung erleidet. Die spezifische Leitfähigkeit hängt ja von zwei Komponenten ab, einerseits von der Konzentration der Ionen, andererseits von deren Beweglichkeit; da aber die spezifische Leitfähigkeit nur immer um so viel sich ändert als die Konzentration, müssen die Beweglichkeiten der Ionen und somit diese selbst in allen Fällen immer dieselben bleiben. Haben sich also die Ionen nicht geändert, dann muß die chemische Analyse des stabilen Körpers eine genaue Übereinstimmung mit der des unstabilen Körpers angeben, was in der Tat der Fall ist.

Es wurden gefunden:

	beim unstabilen Körper a	beim stabilen Körper b
Ammoniumurat		
Harnsäuregehalt	90,89 %	91,00 %
(berechnet)	91,30 %	
Natriumurat	80,77 %	80,76 %
(berechnet)	80,77 %	
Kaliumurat	80,50 %	81,00 %
(berechnet)	81,55 %	

Als Nebenkontrolle wurde beim Ammoniumurat noch der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. Die gefundenen Werte stimmten überall mit dem berechneten Wert von 37,8 % gut überein.

Hat auch in chemischer und elektrochemischer Beziehung ein Unterschied zwischen den Körpern a und b nicht festgestellt werden können, so war doch daran zu denken, daß sie möglicherweise andere Krystallformen aufwiesen.

Genaue krystallographische Untersuchungen, die ich im mineralogischen Institut der technischen Hochschule-Charlottenburg mit gütiger Hilfe von Herrn Dr. Tannhäuser vorge-

nommen habe, ergaben zwar die für etwaige Unterscheidungen interessante Tatsache, daß das krystallwasserhaltige Natriumurat wohl dem monoklinen System (es löscht das polarisierte Licht in einem bestimmten Winkel aus), das Ammoniumurat wohl dem rhombischen System angehört (es löscht das polarisierte Licht orientiert aus), ließen aber zwischen den Körpern a und b keinen Unterschied erkennen. Beide Körper müssen demnach auch isomorph sein.

Durch die vorstehenden Untersuchungen hat also festgestellt werden können, daß zwischen den beiden Körpern a und b in chemischer und elektrochemischer Beziehung sowie in der Krystallform Übereinstimmung besteht; ein Unterschied ergibt sich einzig und allein in ihrer Löslichkeit, indem die des Körpers a um etwa 33 % größer ist als die des Körpers b.

Diese Tatsachen weisen mit zwingender Notwendigkeit darauf hin, daß bei der Umwandlung von Urat a zu Urat b nur Vorgänge physikalisch-chemischer Natur, und zwar solche konstitutioneller Art statthaben können; von diesen kann entweder

1. eine Aufspaltung der Moleküle eines polymeren Urats oder
2. eine Umlagerung in ein isomeres Urat

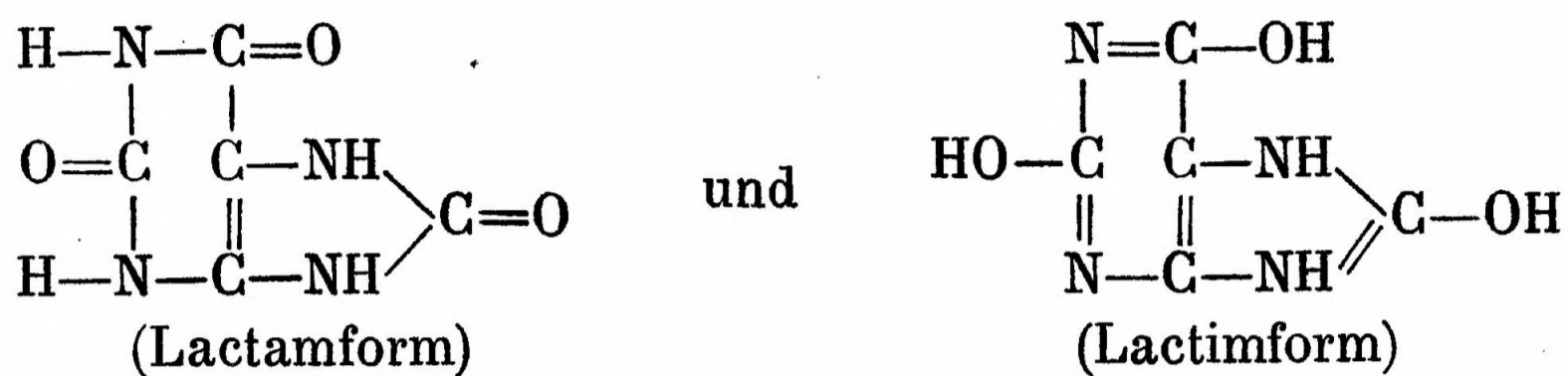
in Frage kommen.

In dem ersten Falle kann deswegen nur an eine Dissoziation, nicht an eine Assoziation der Moleküle gedacht werden, weil, wenn überhaupt, nur dieser Vorgang wegen der so überaus starken Dissoziationskraft des Lösungsmittels Wasser möglich wäre. Aber diese Möglichkeit muß abgelehnt werden, weil sich dann ein Widerspruch ergeben würde mit den Vorstellungen von Löslichkeit und Oberflächenspannung. Die Löslichkeit ist aufzufassen als eine Funktion der Oberflächenenergie, wird also mit deren Abnehmen ebenfalls abnehmen. In dem vorliegenden Fall würde aber die Oberfläche und mit ihr die Oberflächenenergie mit dem Aufspalten der Moleküle zunehmen, und demgemäß nicht eine Verringerung, sondern gerade eine Vergrößerung der Löslichkeit bedingen müssen. Zudem hätte der Unterschied in der Größe des Moleküls auch durch einen Unterschied in der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zum Ausdruck kommen müssen. Daß aber die Wande-

rungsgeschwindigkeit keinerlei Änderung erfährt, hat erwiesen werden können.

Dagegen wird die aus den Untersuchungen geschlossene Isomerie der Urate a und b durch die von E. Fischer angenommene Tautomerie der Harnsäure geradezu eine notwendige Forderung.

Nach den Untersuchungen von E. Fischer¹⁾ lassen sich für die Harnsäure folgende zwei tautomere Formen aufstellen.



Nach den von Wislicenus²⁾ in seinem Vortrag über Tautomerie gemachten Ausführungen muß man auf Grund der Arbeiten von E. Fischer¹⁾ über die sogenannte nasse Methylierung der Harnsäure annehmen, daß die Harnsäure keine Hydroxylgruppen enthält und demnach die Lactamform präsentiert.

In dem Teil des zitierten Vortrages von Wislicenus über Metallverbindungen wird dann weiterhin folgendes ausgeführt:

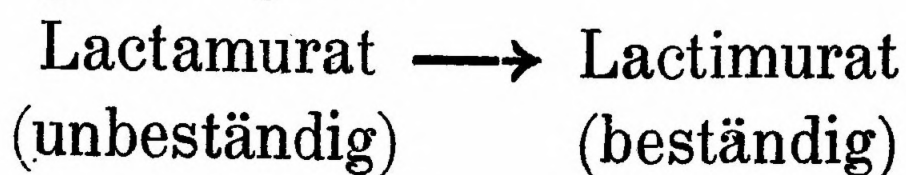
«Nachdem erkannt worden ist, daß die Metalle die denkbar größte Fähigkeit zum Platzwechsel haben, darf man annehmen, daß sie sich an jene Stellen begeben, wo sie die größte «Anziehung» erfahren, wohin sie die größte Affinität treibt. Dies werden immer die elektronegativsten Elemente sein, also in erster Linie der Schwefel oder der Sauerstoff und hierauf der Stickstoff.»

Auf Grund dieser Anschauungen kann man sich nun sehr wohl vorstellen, daß das Metall, entsprechend der Lactamform der Harnsäure, wo der zu ersetzende Wasserstoff am Stickstoff gebunden ist, zunächst an N sich anlagert. Da nun aber gemäß der möglichen Lactimform der Harnsäure, wo Wasser-

¹⁾ E. Fischer, Synthesen in der Puringruppe. Ber. d. Deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XXXII, S. 435 (1899).

²⁾ Wislicenus, Über Tautomerie, Sammlung chem. und chem.-technischer Vorträge, Bd. II, 6. u. 7. Heft, 1897.

stoff an Sauerstoff gebunden ist, dem Metall ein stärkeres elektronegatives Atom als N, nämlich O, zur Anlagerung sich bietet, wird das Metall, dem ausgeübten Zwange folgend, sich in dieser Richtung umlagern:



So würde ein gutes Verständnis für die Ursache der Reaktion gegeben sein.

Theorie des Umlagerungsvorganges.

Die ganzen Umlagerungsvorgänge sind nun in einem heterogenen System, in dem im wesentlichen zwei Phasen, eine feste, der Bodenkörper, und eine flüssige, die Lösung, zu unterscheiden sind, beobachtet worden.

Bei den eigentümlichen Erscheinungen dieser Umlagerung ist die Frage berechtigt, wie sich diese beiden Phasen zueinander verhalten und in welcher von ihnen sich wohl der Vorgang abspielt.

In dem Ausnahmefall, wo es sich um eine einzige Phase, die flüssige, handelt, nämlich bei der in einer früheren Arbeit¹⁾ beschriebenen Herstellung der Urate, hat gezeigt werden können, daß auch hier eine Umlagerung stattfindet und diese verhältnismäßig schnell erfolgt. Es besteht also kein Zweifel, daß hier die Umlagerung in der flüssigen Phase vor sich geht.

Für ein heterogenes System, wo neben der Lösung noch Bodenkörper vorhanden ist, bedarf diese Erkenntnis aber der Erweiterung, wenn man eine ausreichende Erklärung der hier beobachteten Tatsachen geben will.

Die eine dieser Tatsachen ist die, daß die beobachtete Kurve (Seite 46), die ein Abbild des Vorganges in der flüssigen Phase gibt, offensichtlich einen logarithmischen Zeitverlauf hat, die andere Tatsache, daß der Bodenkörper genau in demselben Verhältnis an der Umwandlung teilnimmt, wie der in Lösung befindliche Anteil. Wird der Versuch, durch den die Umwandlung beobachtet werden soll, zu einer bestimmten Zeit, z. B.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 155.

dann, wenn die Umwandlung soweit vor sich gegangen ist, daß die Löslichkeit nur noch um beispielsweise 5% größer ist als die des stabilen Körpers, unterbrochen, und nun der Bodenkörper entfernt, getrocknet und erneut auf seine Löslichkeit geprüft, so zeigt sich, daß seine Löslichkeit nunmehr auch nur um genau 5% größer ist als die des stabilen Körpers.

Es seien die diesbezüglichen Daten hier zusammengestellt:

	Die Löslichkeit nach der Herstellung ist größer als die des stabilen Körpers um %	Der Versuch wird unterbrochen, als die Löslichkeit nur noch größer ist als die des stabilen Körpers um %	Die Bestimmung des entsprechenden Wertes für den Bodenkörper ergibt %
Ammoniumurat Nr. 44	30	a) 10 b) 0	10 0
Natriumurat Nr. 6	5	a) 2 b) 0	2 0
Kaliumurat Nr. 24	8	a) 5 b) 0	5 0

Diese Beobachtung konnte immer wieder ausnahmslos bestätigt werden. Man kann also sagen, daß parallel dem Umwandlungsvorgang in der flüssigen Phase sich ein ähnlicher Vorgang in der festen Phase vollzieht.

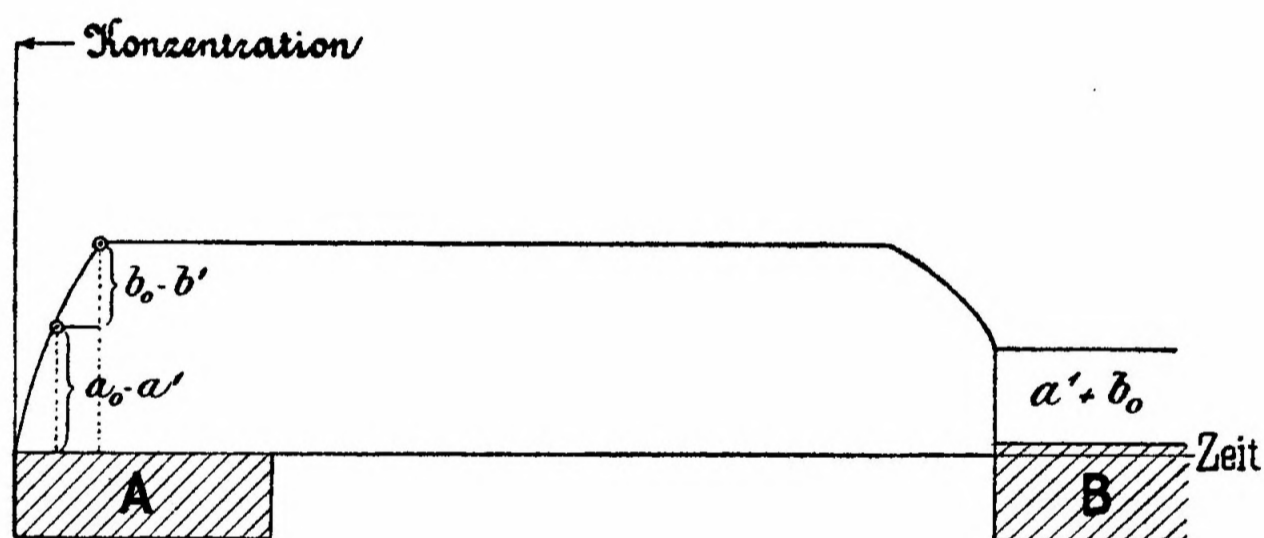
Eine naheliegende Vorstellung wäre dann die, daß sich zunächst unbeständiges Urat löst, dann in das beständige Urat umwandelt und dieses bei Überschreitung seines Lösungsgleichgewichts ausfällt. Eine genauere Analyse dieser Vorstellung wird aber zeigen, daß sie falsch ist.

Es sei A die Masse des festen Lactamurats (unbeständige Form), B die des Lactimurats (beständige Form), a_0 und b_0 die entsprechende Konzentration in der Lösung und Lösungs- und Krystallisationsgeschwindigkeit groß gegen den Vorgang der Umwandlung.

Dann wird sich sehr rasch a_0 in sein Lösungsgleichgewicht einstellen und sich langsam nach b_0 umwandeln; hierbei wächst

die Gesamtkonzentration in der Lösung auf $(a_0 - a') + (b_0 - b')$ wobei a' und b' diejenige Konzentration bedeuten soll, um die a_0 und b_0 infolge gegenseitiger Rückdrängung der Dissoziation verkleinert wird. In dem Moment, wo b_0 sein Lösungsgleichgewicht überschreitet, wird festes Lactimurat ausfallen; dieser Vorgang geht so fort, bis alles feste Lactimurat gelöst ist. Während der ganzen Zeit bleibt die Gesamtkonzentration der Lösung konstant. Ist das Lactamurat vollständig gelöst, dann wird a_0 infolge weiterer Umwandlung immer kleiner werden, bis sich ein Gleichgewicht $\frac{a_1}{b_0}$ einstellt, wo a sehr klein ist. Die Gesamtkonzentration hat aber in dieser letzten Phase des Vorgangs wieder abnehmen müssen.

Wenn man nun diesen Vorgang in der Lösung mißt, wie es ja geschehen ist, ergibt sich folgende Kurve:



Man sieht sofort, wie durchaus andersartig diese Kurve im Vergleich zu der beobachteten ist (Seite 46).

Eine ähnliche Kurve ergibt sich, wenn man an Diffusions- oder Krystallisationsvorgänge denken würde.

Der festgestellte Parallelismus zwischen der flüssigen und festen Phase bei der Umwandlung deutet vielmehr darauf hin, daß eine Analogie des Verhaltens der Isomeren in beiden Phasen bestehen muß. Diese Analogie wäre so zu denken, daß die beiden Isomeren in der festen Phase als sogenannte feste Lösungen ineinander gelöst sind, wobei eines der Isomeren das Lösungsmittel des andern wäre, und sich in der gleichen Weise umwandelte wie in der flüssigen Phase.

Mit Hilfe dieser Vorstellung kann man dann folgende

Theorie des Umwandlungsvorganges aufstellen, die, wie es auch auf mathematischem Wege gezeigt werden soll, den beobachteten Tatsachen durchaus gerecht wird.

«Der Vorgang der Umwandlung eines Isomeren in das andere vollzieht sich in der flüssigen Phase; parallel dieser Reaktion, jedoch von der in der flüssigen Phase verursacht und abhängig, verläuft infolge der festen Lösung eines Isomeren in dem anderen ein analoger Vorgang in der festen Phase und zwar so, daß sich das Gleichgewicht mit den entsprechenden Isomeren in der flüssigen Phase jederzeit rasch herstellt, was in Anbetracht des heftigen Schüttelns im Thermostaten und der an sich hohen Versuchstemperaturen vorausgesetzt werden darf.»

Mathematische Durchführung der Theorie.

Die Konzentrationen in fester und flüssiger Phase seien nach dem Vorbilde von Dolezalek¹⁾ in Molenbrüchen gemessen. Unter Molenbruch versteht man die Anzahl der Moleküle des gelösten Stoffes, dividiert durch die gesamte Molekülzahl. Die in Molenbrüchen gemessenen Konzentrationen seien

in flüssiger Phase a und b,
» fester » α und β .

Wenn A und B die in Grammolekülen ausgedrückten Massen in fester Phase bezeichnen, dann ist nach der obigen Definition des Molenbruchs

$$\alpha = \frac{A}{A + B}, \quad \beta = \frac{B}{A + B}.$$

Nach der entwickelten Anschauung stellt sich zwischen fester und flüssiger Phase sehr rasch (in Annäherung «momentan») ein Verteilungsgleichgewicht ein.

Nach dem Verteilungssatz müssen dann die Konzentrationen die beiden Bedingungen

$$\frac{a}{\alpha} = \gamma_a \quad \text{und} \quad \frac{b}{\beta} = \gamma_b$$

erfüllen, worin γ_a und γ_b Konstanten, nämlich die Verteilungskoeffizienten sind.

¹⁾ Dolezalek, Zur Theorie der lineären Gemische und konzentrierten Lösungen. Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. LXIV, S. 6.

Für die Umlagerungsgeschwindigkeit gilt die Gleichung:

$$-\frac{\overline{dA}}{dt} = Vka.$$

Hierin bedeutet \overline{dA} die in der kleinen Zeit dt umgesetzte Menge, k die Reaktionskonstante, V das Flüssigkeitsvolumen.

Die umgesetzte Menge \overline{dA} wird dazu gebraucht, um einerseits die Konzentration in flüssiger Phase um da zu erhöhen, größtenteils aber wird sie ausfallen und die Masse A in fester Phase um dA vergrößern, also:

$$\overline{dA} = dA + da.$$

Da da klein gegen dA ist, können wir zur Vereinfachung der Rechnung da vernachlässigen und

$$\overline{dA} = dA$$

setzen.

Drücken wir endlich noch a mit Hilfe der das Verteilungsgleichgewicht beschreibenden Formel durch die Konzentrationen in fester Phase aus, so erhalten wir eine Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit, die nur noch die Konzentrationen resp. Massen in fester Phase enthält:

$$\frac{dA}{dt} = Vk\gamma_a\alpha = Vk\gamma_a \frac{A}{A + B}$$

Da auch die in der Lösung enthaltene Masse der Modifikation B gegen die in fester Phase vorhandene zu vernachlässigen ist, können wir setzen:

$$B = A_0 - A,$$

worin A_0 die Anfangsmenge bedeutet.

Die Gleichung für die Umlagerungsgeschwindigkeit erhält dann schließlich folgende Form:

$$-\frac{dA}{dt} = Vk\gamma_a \frac{A}{A + A_0 - A} = \frac{Vk\gamma_a}{A_0} A = cA$$

wenn $\frac{Vk\gamma_a}{A_0} = c$ gesetzt wird.

Die Integration dieser Gleichung ergibt dann:

$$-\frac{dA}{dt} = ct = d \log A$$

und nach Einführung der Integrationskonstanten C

$$ct = C + \log A.$$

Die Integrationskonstante sei aus der Anfangsbedingung bestimmt:

Zur Zeit $t = 0$ ist $A = A_0$; dann ist

$$C = - \log A_0$$

und infolgedessen die Schlußgleichung.

$$ct = - \log \frac{A}{A_0}.$$

Diskussion der Gleichung.

1. Diese Formel bringt zunächst zum Ausdruck, daß der Umlagerungsverlauf, graphisch dargestellt, eine Kurve mit logarithmischem Zeitverlauf ergeben muß; sie besagt weiter, daß es sich bei der Umlagerung um eine unimolekulare Reaktion handelt. In beiden Fällen besteht Übereinstimmung mit der Beobachtung.

2. In dem Ausdruck

$$c = \frac{V k \gamma_a}{A_0}$$

sind V und A_0 Größen, die Änderungen erfahren können; ihre Änderung bedingt dann aber auch, wie aus der allgemeinen Formel ersichtlich, eine entsprechende Veränderung der Zeit t ; wird V klein oder A_0 groß gewählt, dann muß auch t groß werden und umgekehrt.

In den Hauptversuchen zur Beobachtung der Umwandlung war nun das Verhältnis

$$\frac{V}{A_0} \text{ etwa wie } \frac{160 \text{ ccm}}{M},$$

wo M die Masse des festen Bodenkörpers bedeutet, der immer in einer Menge von etwa 0,5 g zugesetzt wurde.

Die Zeit zur Umsetzung von $1/2 A_0$ z. B. war dann bei 37° etwa 6 Stunden.

Zum Vergleich wählte ich nun das Verhältnis

$$\frac{V}{A_0}$$

so, daß ich zu der gleichen Menge Lösungswasser nur etwa 0,2 g Urat nahm.

Die Zeit zur entsprechenden Umsetzung betrug hier nur etwa 2—3 Stunden.

Läßt man nun A_0 ganz klein, V sehr groß werden, dann muß t schließlich einen sehr kleinen Wert annehmen und in nahezu homogener Lösung sehr klein werden. Diese Bedingung ist annähernd erfüllt bei der Bildung der Urate. Daher erklärt sich ausgezeichnet die Erscheinung, daß es mir nie gelang, reines Lactamurat, also noch nicht umgewandeltes Urat zu erhalten.

Andererseits muß, wenn A_0 sehr groß und V sehr klein wird, der Wert t schließlich sehr groß werden, so daß, wenn nur festes Urat vorhanden ist, eine Umwandlung praktisch nicht nachweisbar sein wird; eine solche muß aber in längeren Zeiträumen merklich vor sich gehen, wenn die Präparate in nicht ganz trockenem Zustande aufbewahrt werden.

Auch diese Folgerung vermochte ich experimentell zu beweisen:

Ungetrocknete Natriumpräparate hatten eine spezifische Leitfähigkeit K :

Bei der Herstellung	Nach 2 1/2 Monaten	Umwandlung
Nr. 12 α $K = 0,000752$	$K = 0,000715$	5 %
» 16 α $K = 0,000744$	$K = 0,000713$	4 %

Bei den vollständig trockenen Präparaten konnte in diesen Zeiträumen eine Umwandlung nicht konstatiert werden.

3. Es ist, wie gezeigt, $ct = -\log \frac{A}{A_0}$.

Aus den Beobachtungen kann nun der Wert c , die Geschwindigkeitskonstante und der Wert A_0 , die Anfangskonzentration des unstabilen Urats oder dessen Löslichkeit, die schon vorher durch Extrapolation annähernd bestimmt ist, berechnet werden.

Wir folgern:

$$-\log A_1 + \log A_0 = ct_1$$

$$-\log A_2 + \log A_0 = ct_2.$$

Dann erhalten wir durch Subtraktion die Gleichungen:

$$1. c = - \frac{\log A_2 - \log A_1}{t_1 - t_2}.$$

$$2. \log A_0 = ct_1 + \log A_1 \text{ und}$$

$$3. \text{ für } A = e^{\log A_0 + ct} = A_0 e^{ct}.$$

Das ergibt:

$$\text{Für } 18^\circ \quad c = 0,0164, \quad A_0 = 33,4\%$$

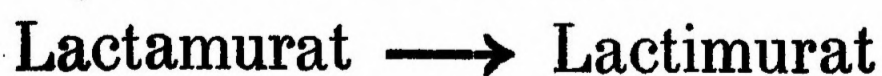
$$\text{Für } 37^\circ \quad c_1 = 0,0328, \quad A_0 = 33,9\%$$

$$\frac{c_1}{c} = \frac{0,0328}{0,0164} = 2.$$

Umlagerung (studiert am Ammoniumurat).

18°			37°		
t Zeit (Stunden)	Beobachtet %	A Berechnet %	t Zeit (Stunden)	Beobachtet %	A Berechnet %
0	—	33,4	0	—	33,9
2	31	31	7	20	20
5	28	27,7	15	10,5	10,9
8	20 (?)	24,3	24	7	6
26	12,5	12,5	46	2,2	1,1
50	6	6			
74	4	2			
142	0,75	0,20			

Die Geschwindigkeit c der Umlagerung ist demnach beim Übergang von 18° auf 37° um genau das Doppelte gewachsen, was nach der Beobachtung ungefähr zu erwarten war. Die Löslichkeit aller drei Lactamurate (unbeständige Form) ist bei 18° um $33,4\%$, bei 37° um $33,9\%$ größer als die der Lactimurate. Durch Extrapolation waren etwa 33% gefunden worden. Daß diese Werte für 18° und 37° fast genau übereinstimmen, erlaubt den Schluß, daß die Reaktion



schon bei gewöhnlicher Temperatur fast vollständig erfolgen muß.

Die beobachteten Werte der Umlagerung stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten.

Die entwickelte Theorie über den Umlagerungsmechanismus stimmt also in allen Fällen mit der Beobachtung überein.

**Die wichtigsten Konstanten der Lactimurate
(beständige Form).**

Als Konstanten von erheblichem Interesse kommen in Frage: Löslichkeit, spezifische Leitfähigkeit, Dissoziationsgrad, molekulare Leitfähigkeit und Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen bei 37° und 18°.

Die zu den Untersuchungen notwendige größere Menge des Lactimurats stellte ich mir in der Weise her, daß ich ein frisch hergestelltes Urat solange in Berührung mit Lösungswasser in einem Schüttelkolben im Thermostaten rotieren ließ, bis die spezifische Leitfähigkeit konstante Werte ergab. (Eine Herstellung in der Weise, daß das frisch hergestellte Präparat in viel siedendem Wasser zur Lösung gebracht und die Lösung nun etwa eine Stunde kochend erhalten wurde, wobei ja eine sehr viel schnellere Umlagerung erfolgt, führte nicht zum Ziel, weil dann das Urat, auch bei ganz allmählicher Abkühlung, nicht mehr krystallinisch, sondern immer wieder amorph ausfiel.)

Das so gewonnene Urat wurde dann mit Alkohol und Äther gewaschen und vorsichtig bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Löslichkeit und spezifische Leitfähigkeit bei 37°.

Die Bestimmung der Löslichkeit und spezifischen Leitfähigkeit erfolgte nach den bereits beschriebenen Methoden.¹⁾ Es ergeben sich folgende Werte (s. nachfolgende Tab.):

Die bei dieser Gelegenheit vorgenommene Prüfung der Lactimurate auf den Krystallwassergehalt²⁾ ergab, daß auch das umgewandelte Ammonium- und Kaliumurat wasserfrei, das Natriumurat mit einem Molekül Wasser krystallisiert.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2, S. 157, und diese Arbeit, S. 40.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2, S. 156.

Lactimurat	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter	Spez. Leitfähigkeit κ	Bemerkungen
Prim. Ammoniumurat	1:1863	} 0,5401	342	0,0003709	Mittelwert aus vielen Messungen, die alle sehr nahe beieinander lagen.
	1:1830				
	1:1831				
	1:1821				
	1:1848	0,5401	342	0,0003709	
Prim. Natriumurat	1:699	} 1,4085	148	0,000648	Desgl.
	1:705				
	1:715				
	1:730				
	1:710	1,4085	148	0,000648	
Prim. Kaliumurat	1:402	} 2,4844	83	0,001462	Desgl.
	1:403				
	1:400				
	1:405				
	1:402	2,4844	83	0,001462	

Dissoziationsgrad und molekulare Leitfähigkeit bei 37°.

Der Dissoziationsgrad α , d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil eines gelösten Elektrolyten, ergibt sich aus dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit μ_v bei der gegebenen Verdünnung v zu dem Grenzwert μ_∞ bei unendlicher Verdünnung, also

$$\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$$

Unter molekularer Leitfähigkeit wird die Leitfähigkeit verstanden, welche ein Mol des Elektrolyten hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 ccm entfernte Elektroden bringt. Ist also κ die spezifische Leitfähigkeit und v das in Litern ausgedrückte Molekularvolumen, so ist $\mu = \kappa \cdot 1000 v$.

Für die Bestimmung des Dissoziationsgrades $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ war also nur notwendig, den Wert μ_∞ zu messen, da der Wert für μ_v aus der bereits bekannten spezifischen Leitfähigkeit und der molekularen Konzentration sich ohne weiteres ergibt.

Die Messung von μ_{∞} erfolgte in der Weise, daß nach dem von Ostwald-Luther¹⁾ angegebenen Verfahren genaue Verdünnungen der Lösungen hergestellt und deren spezifische Leitfähigkeit ermittelt wurde.

Der Verlauf der Messung wurde durch Darstellung von Kurven kontrolliert. (Eintragung der gefundenen Werte in ein Koordinatensystem, so daß auf die Abszisse die Konzentration der Lösung auf der Ordinate die spezifische Leitfähigkeit zu liegen kam.)

Die gefundenen Werte für α stimmen sehr gut überein mit Werten, die man nach der von Kohlrausch²⁾ aufgestellten Tabelle für das molekulare Leitvermögen verdünnter Chlorkaliumlösungen bei 18° berechnen kann. Daraus folgt, daß der Dissoziationsgrad der Urate, wie im allgemeinen bei Salzen, durch die Temperatursteigerung auf 37° keine Änderung erfahren hat.

Es wurden gefunden:

Lactimurat	Konzentration der Lösung $\frac{1}{v}$	Molekulare Leitfähigkeit $M=K \cdot 10000$	Dissoziationsgrad α	Dissoziationsgrad α nach Kohlrausch berechnet	Bemerkungen
Prim. Ammoniumurat	$\frac{1}{342}$	127,2	} 0,966	0,960	Von hier an wird die Kurve parallel zur Abszisse; der Wert $\frac{1}{v}$ also nahezu ∞ Desgl.
	$\frac{1}{684}$	128,0			
	$\frac{1}{1368}$	130,5			
	$\frac{1}{2052}$	131,5			
Prim. Natriumurat	$\frac{1}{148}$	96,0	} 0,933	0,940	
	$\frac{1}{296}$	98,0			
	$\frac{1}{592}$	101,6			
	$\frac{1}{1184}$	103,0			
Prim. Kaliumurat	$\frac{1}{83}$	121,5	} 0,925	0,929	Desgl.
	$\frac{1}{166}$	125,5			
	$\frac{1}{332}$	128,0			
	$\frac{1}{830}$	131,0			

¹⁾ Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen 1902, S. 413.

²⁾ Wied. Annal., Bd. XXVI, S. 161 (1885).

Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionen
der Urate bei 37°.

Die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten des Harnsäureanions $u[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-]$ und des Harnsäurekations $v[\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{ und } \text{NH}_4^+]$ ist gleich dem molekularen Leitungsvermögen in unendlicher Verdünnung: $\mu_\infty = u + v$

Dieser Wert ist nach der vorseitigen Tabelle bereits bekannt. Wir können aus ihm u berechnen, wenn wir v kennen:

$$u = \mu_\infty - v.$$

Der Wert von v ist nun allerdings nur für 18° bzw. 25° bekannt. Es läßt sich aber mit hinreichender Genauigkeit durch Extrapolation nach der von Kohlrausch¹⁾ aufgestellten Formel:

$$K_t = K_{18}[1 + \alpha(t - 18) + \beta(t - 18)^2],$$

wo K die gesuchte Wanderungsgeschwindigkeit bei der Temperatur t , und α und β einen Temperaturkoeffizienten bedeutet, ermitteln. Danach ist

v	α	β	K_{18}	K_{37} (neu)	$u[\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_3^-]$ (neu)
NH_4^+	0,0223	0,000079	64,2	93,5	$131,5 - 93,5 = 38,0$
Na^+	0,0245	0,000116	43,5	65,5	$103,0 - 65,5 = 37,5$
K^+	0,0220	0,000075	64,5	93,2	$131,0 - 93,2 = 37,8$
					Im Mittel . . . 37,77
					Abgerundet . . . 38,0

Wie die letzte Spalte zeigt, befinden sich die aus jedem der drei Urate ermittelten Werte für u in ausgezeichneter Übereinstimmung.

Konstanten des Lactimurats bei 18°.

Für 18° sind bereits die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen der Urate bekannt. Der Dissoziationsgrad α konnte aus der Tabelle von Kohlrausch, nachdem die bei 37° gemessenen Werte in so ausgezeichneter Übereinstimmung mit den berechneten Werten gefunden wurden, einfach entnommen

¹⁾ Ber. Berlin. Akad. 1901, S. 1026.

werden. So verblieb nur noch die Feststellung der Löslichkeit und spezifischen Leitfähigkeit, welche in der bereits beschriebenen Weise erfolgte.

Von Interesse ist es, daß auch hier der eine dieser Werte durch Berechnung zu finden ist, sobald man den anderen kennt, nach der Formel:

$$\kappa = (u + v) \cdot 1000 \eta;$$

wo κ die spezifische Leitfähigkeit bei vollständiger Dissoziation und Fehlen von Hydrolyse, η die molekulare Konzentration, ausgedrückt durch die Grammoleküle Salz im Liter, $u + v$ die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Ionen bedeutet. Da aber weder vollständige Dissoziation bei den Uraten vorhanden ist, noch die Hydrolyse fehlt, bedarf diese Formel einer entsprechenden Korrektur. Für die Hydrolyse ergibt sich ein wegen seiner Kleinheit zu vernachlässigender Wert, so daß nur die Dissoziation berücksichtigt zu werden braucht.

Es wird dann

$$\kappa = (u + v) \cdot 1000 \cdot \eta \cdot \alpha.$$

Berechnung und Experiment stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung. In dieser Tatsache liegt gleichzeitig die Gewähr für die Richtigkeit aller übrigen Werte:

Lactimurat	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter	Dissoziationsgrad (Kohlrausch berechnet)	κ berechnet	κ gefunden	Bemerkungen
Prim. Ammoniumurat	1:3290	0,30395	609	0,965	0,000134	0,000130	
Prim. Natriumurat	1:1270	0,7874	264	0,956	0,000230	0,000225	
Prim. Kaliumurat	1:716	1,3967	148	0,948	0,000545	0,000540	

Hydrolyse der Lactimurate bei 18°.

Nach der in der früheren Arbeit¹⁾ gegebenen Ableitung sind folgende Werte berechnet:

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 165 ff.

$$\begin{aligned}
 1/148 \text{ (0,0067) -norm. Ka-Urat } C_{OH} &= 5,35 \times 10^{-7} \\
 1/264 \text{ (0,0038) -norm. Na-Urat } C_{OH} &= 5,02 \times 10^{-7} \\
 1/690 \text{ (0,0016) -norm. NH}_4\text{-Urat } C_{OH} &= 0,27 \times 10^{-7} \\
 C_{\text{Harnsäure}} &= 25 \times 10^{-7}
 \end{aligned}$$

Lactamurat und Produkte, die beide Isomeren enthalten.
(Unbeständige Form.)

Für das unbeständige Lactamurat lassen sich entsprechend der Natur dieses Körpers Konstanten nicht angeben. Es wird vor dem Einsetzen der Umlagerung Löslichkeits- und Leitfähigkeitswerte haben, die bei 18° um 33,4%, bei 37° um 33,9% größer sein werden, als die des beständigen Lactimurats.

Infolge Einsetzens der Umlagerung entstehen Produkte, die beide Isomeren enthalten. Ihre Löslichkeit und spezifische Leitfähigkeit kann je nach dem Maß der Umlagerung alle Werte haben, die zwischen jenen für das Lactam- und jenen für das Lactimurat liegen, also innerhalb 33,4% bzw. 33,9% schwanken.

Bei den Untersuchungen und dem Arbeiten mit harnsauren Salzen hat man in der Regel mit diesen mehr oder weniger umgelagerten Uraten zu tun. Es hat sich herausgestellt, daß bei der Beobachtung des von mir angegebenen Herstellungsverfahrens¹⁾ Produkte erhalten werden, die ziemlich nahe aneinanderliegende Löslichkeits- bzw. Leitfähigkeitswerte geben und den in dieser Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2 veröffentlichten Zahlen entsprechen. Da diese Zahlen für den praktischen Gebrauch von großem Interesse sind, werden sie am Schluß in der Zusammenstellung noch einmal aufgeführt.

Zusammenfassung.

1. Die Harnsäure bildet zwei Reihen primärer Salze, welche sich einzig und allein durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die erste Reihe (a-Salze) geht vom Moment ihrer Entstehung in wässriger Lösung über in die zweite Reihe (b-Salze), so daß die Salze der a-Reihe nicht rein gewonnen werden können.

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2, S. 155.

	Löslichkeitsverhältnis	In 1 l Lösung sind enthalten	1 Mol löst sich in Liter	Spezifische Leitfähigkeit	Dissoziationsgrad	Molekularleitfähigkeit $\nu =$	Wanderungsgeschwindigkeit des		Mittlerer Wert für das Anion	Der Sättigungspunkt wird erreicht in Min.	In 1 l einer gesättigten Lösung ist	Es sind hydrolysiert %	Die Reaktion ist demnach
							Kations	Anions					
Lactamum (unbeständig).													
18°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:477	2,097	99	0,000811	} berechnet	—	—	—	120	$C_{OH} = 6,5 \times 10^{-7}$	0,0064	Schwach alkalisch.	
» » Natrium . . .	1:846	1,182	176	0,000338		—	—	—	45	$= 4,9 \times 10^{-7}$	0,0009	Desgl.	
» » Ammonium . . .	1:2191	0,456	406	0,000195		—	—	—	15	$= 0,27 \times 10^{-7}$	0,15	Schwach sauer.	
										$C_{Harnsäure} = 37,8 \times 10^{-7}$			
37°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:266	3,7585	55	0,002217	} berechnet	—	—	—	} 15	—	—	Schwach alkalisch.	
» » Natrium . . .	1:469	2,130	98	0,000980		—	—	—		—	—	—	Desgl.
» » Ammonium . . .	1:1225	0,817	226	0,000561		—	—	—		—	—	—	Schwach sauer.
Lactimum (beständig).													
18°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:716	1,3967	148	0,000540	0,948	84,	63,8	20,3	} 21	120	$C_{OH} = 5,35 \times 10^{-7}$	0,0079	Schwach alkalisch.
» » Natrium . . .	1:1270	0,7874	264	0,000225	0,956	63,	43,3	20,3		45	$= 4,02 \times 10^{-7}$	0,001	Desgl.
» » Ammonium . . .	1:3290	0,3039	609	0,000130	0,965	—	—	—		15	$= 0,27 \times 10^{-7}$	0,15	Schwach sauer.
										$C_{Harnsäure} = 25 \times 10^{-7}$			
37°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:402	2,4844	83	0,001462	0,925	131,	93,2	37,8	} 38,0	15	—	—	Schwach alkalisch.
» » Natrium . . .	1:710	1,4085	148	0,000648	0,933	103,	65,5	37,5		15	—	—	Desgl.
» » Ammonium . . .	1:1848	0,5401	342	0,0003709	0,966	131,	93,5	38,0		15	—	—	Schwach sauer.
Mischprodukte beider Isomeren, wie sie bei der Darstellung gewöhnlich erhalten wurden. (Diese Zeitschrift, Bd. LVI, Heft 2, S. 176.)													
18°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:653	1,5313	135	—	—	—	—	—	120	$C_{OH} = 5,6 \times 10^{-7}$	0,0076	Schwach alkalisch.	
» » Natrium . . .	1:1201	0,8328	250	—	—	—	—	—	45	$= 4,12 \times 10^{-7}$	0,001	Desgl.	
» » Ammonium . . .	1:2415	0,4141	447	—	—	—	—	—	15	$= 0,27 \times 10^{-7}$	0,15	Schwach sauer.	
										$C_{Harnsäure} = 34 \times 10^{-7}$			
37°													
Prim. harns. Kalium . . .	1:370	2,7002	76	—	—	—	—	—	} 15	—	—	Schwach alkalisch.	
» » Natrium . . .	1:665	1,5043	138	—	—	—	—	—		—	—	—	Desgl.
» » Ammonium . . .	1:1352	0,7413	250	—	—	—	—	—		—	—	—	Schwach sauer.