

# Über die Bedingungen der Ausscheidung von Harnsäure und harnsauren Salzen aus ihren Lösungen.

Von  
**W. E. Ringer.**

Mit zehn Abbildungen im Text.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

Der Redaktion zugegangen am 24. Juni 1910.)

## Einleitung.

Vor einiger Zeit haben wir von einer Anzahl Harnproben mittels der Gaselektrodenmethode die Wasserstoffionenkonzentration bestimmt.<sup>1)</sup> Zum Vergleich wurde dabei mittels derselben Methode auch die Acidität einer Phosphorsäurelösung mit einem Gehalt von 2,076 g  $P_2O_5$  pro Liter und wechselnden Mengen Natronlauge gemessen. Es ergab sich dabei, daß die Acidität des Harns, dessen Phosphorsäuregehalt im Mittel nicht weit von dem der Phosphorsäurelösung entfernt ist, in der Nähe von der des Mononatriumphosphats, immer aber etwas geringer, war. Ganz wie man erwarten konnte und z. B. auch von Lawrence J. Henderson<sup>2)</sup> berechnet worden war. Wir haben nun auch damals schon die Wasserstoffionenkonzentration von Harnproben, aus welchen ein Sedimentum lateritium sich bei Abkühlung abgesetzt hatte, bestimmt und dafür ziemlich wechselnde Werte gefunden. Über die Zusammensetzung des Sedimentum lateritium liegen Untersuchungen vor von Bence Jones<sup>3)</sup> und Roberts,<sup>4)</sup> aus

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 341.

<sup>2)</sup> Man siehe L. J. Henderson, Das Gleichgewicht zwischen Basen und Säuren im tierischen Organismus, Ergebnisse der Physiologie, 8. Jahrgang, S. 254 (1909); auch L. J. Henderson und K. Spiro, Über Basen und Säuregleichgewicht im Harn, Biochem. Zeitschrift, Bd. XV, S. 105 (1908).

<sup>3)</sup> Journal of the Chemical Society, 1862.

<sup>4)</sup> The chemistry and therapeutics of uric acid gravel and gout, British medical Journal, 1902, Bd. I, S. 1285.

welchen wahrscheinlich war, daß in diesem Sedimentum ein bestimmtes Urat, von William Roberts Quadriurat genannt, vorliegt. Wir stellten uns sodann die Frage, ob man die Bedingungen von Acidität, Phosphorsäuregehalt und Harnsäuregehalt, wobei dieses Urat sich absetzen wird, näher feststellen könnte. Es war daneben auch wichtig, die Grenzen der genannten Bedingungen, wobei als feste Phase Harnsäure oder Mononatriumurat sich absetzt, wenn möglich besser kennen zu lernen. Wir glaubten, vielleicht vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichtslehre, diese Sache etwas klarer machen zu können. Wir werden später sehen, inwieweit uns das gelungen ist, aber vorher wollen wir dasjenige, was über die Löslichkeit und Bildungsbedingungen der Harnsäure und der verschiedenen Natrium- und Kaliumurate (mit Ammoniumuraten beschäftigten wir uns zurzeit nicht) bekannt ist, in aller Kürze besprechen.

Schon im Jahre 1845 wurde von August Bensch auf Liebig's<sup>1)</sup> Veranlassung eine Untersuchung über die Salze der Harnsäure ausgeführt. Er stellte die neutralen Urate des Kaliums und Natriums in der Weise dar, daß er eine Lösung von einem Teil kohlenstofffreier Kalilauge resp. Natronlauge in 15 Teilen Wasser kalt mit Harnsäure sättigte, sodann zum Kochen erhitzt, mit 2 Volumina 80%igen Alkohols versetzt, wobei die Flüssigkeit klar bleibt. Sobald ihr aber starke Kalilauge resp. Natronlauge zugetropft wird, scheiden sich sofort deutliche, büschelförmig gruppierte Nadeln ab, die nach dem Erkalten zuerst mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und unter Abschluß von Kohlensäure getrocknet werden. Die so erhaltenen neutralen Urate enthalten also 2 Atome Kalium oder Natrium im Harnsäuremolekül. Von Kohlensäure, auch schon von Wasser werden sie leicht zersetzt unter Bildung des sauren Salzes, also des Monokalium- oder Mononatriumurats.

Bensch stellte diese letzteren durch Sättigen mit Kohlensäure von Lösungen der Harnsäure in Kali- oder Natronlauge dar; diese Urate lassen sich mit Wasser auswaschen. Das

<sup>1)</sup> Liebig's Annalen d. Chem. u. Pharm., Bd. LIV (1845), S. 189.



saure Natriumurat (Mononatriumurat) wird auch in feinen Nadeln erhalten, wenn eine siedende Lösung von Harnsäure in Natriumhydroxyd mit Natriumbicarbonat versetzt wird.

Das neutrale Ammoniumsalz konnte er nicht erhalten,<sup>1)</sup> das saure Salz (Monoammoniumurat) bildet sich leicht, wenn man zu einer Suspension von Harnsäure in Wasser bei Siedehitze Ammoniak in Überschuß zusetzt; es fällt in feinen Nadeln aus.

In einer späteren Arbeit mit James Allan<sup>2)</sup> gibt er ein einfacheres Verfahren an, die Bikalium- und Binatriumurate darzustellen. Die mit Harnsäure in der Kälte gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd oder Natriumhydroxyd wird in einer Retorte eingedampft. Es scheidet sich das Salz beim Kochen allmählich in feinen Nadeln aus. Sie stellen weiter auch die neutralen und sauren Urate der Erdalkalien dar; auch bestimmen sie die Löslichkeiten der Urate in siedendem und kaltem Wasser.

Von Baumgarten<sup>3)</sup> wurde das saure Natriumurat (Mononatriumurat) mit einem anderen Krystallwassergehalt dargestellt. Eine mit Harnsäure gesättigte, verdünnte Lösung von Natriumhydroxyd wurde mit einer gesättigten Lösung von Dinatriumphosphat versetzt, dabei bildete sich ein Niederschlag aus mikroskopischen, stark lichtbrechenden farblosen Kugeln, «die bei günstiger Ausbildung Fetttröpfchen so täuschend ähnlich sehen, daß mancher sie unbedenklich dafür ansprach». Statt mit Dinatriumphosphat gelang die Darstellung auch mittels doppelt-kohlensauren, essigsäuren, salpetersäuren oder schwefelsäuren Natrons, auch mittels Chlornatriums. Diese Kugeln zersetzen sich mit Wasser allmählich in Nadeln, wobei jedoch die Zusammensetzung sich nicht ändert, selbst bei 130° behält es 2 Molekeln Krystallwasser, während das von Bensch mittels Kohlensäure gefällte Salz bei 100° nur eine Molekel Wasser festhält.

Außer diesen beiden Arten von Uraten wurde von Bence Jones zuerst auf die Existenz einer dritten Art hingewiesen.

<sup>1)</sup> Wohl scheinen die Salze  $3\text{NH}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$  u.  $4\text{NH}_3 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$  zu existieren.

<sup>2)</sup> Liebigs Annalen, Bd. LXV (1848), S. 181.

<sup>3)</sup> Liebigs Annalen, Bd. CXVII, S. 106.

Diese würde auf 2 Molekeln Harnsäure nur ein substituiertes H-Atom enthalten, wäre also den Quadroxalaten an die Seite zu stellen, weshalb Bence Jones auch den Namen Quadrurate vorschlägt. Er wurde bei seinen Untersuchungen über das *Sedimentum lateritium* zu der Annahme der Existenz dieser Quadrurate geführt. Er fand, daß das amorphe Sediment von Wasser zersetzt wird in Mononatriumurat und Harnsäure und aus einer Anzahl von Analysen, welche zwar erhebliche Differenzen aufwiesen, ergab sich im Mittel, daß bei der Zersetzung mit Wasser ebensoviel Harnsäure frei wird, als in der Form von Mononatrium (oder Kalium)-urat zurückbleibt. Es gelang ihm auch, auf künstlichem Wege Natrium- und Kaliumquadrurate darzustellen. Dazu wurde zu verdünnten Lösungen von Kalium- oder Natriumhydroxyd, in welchen Harnsäure gelöst war, vorsichtig Essigsäure bis zu ganz schwach saurer Reaktion zugesetzt. Die Analysen der künstlichen Produkte entsprechen der Annahme der Quadrurate.

Etwa 30 Jahre später wurden diese Untersuchungen von William Roberts<sup>1)</sup> wieder aufgefaßt. Dieser Forscher zeigte zuerst, daß der Harn von Vögeln und Schlangen fast ausschließlich aus Quadruraten besteht, die Analysen ergaben damit gut übereinstimmende Resultate. Dann zeigte sich, daß auch diese Urate, wie das *Sedimentum lateritium* von Wasser zersetzt wurden und daß immer die Quantitäten der in Freiheit gesetzten und der als Mononatriumurat zurückgebliebenen Harnsäure gleich waren. Die *Sedimenta lateritia* ergaben zwar bisweilen abweichende Resultate, was Roberts auf eine allmähliche Zersetzung im Harn zurückführt. Er konnte aber das Sediment beliebig mit jedem Harn zum Vorschein rufen. Der Harn wurde dazu mit 3% igem Kaliumacetat versetzt, zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuß von Harnsäure geschüttelt. Nach Filtration setzte sich beim schnellen Abkühlen ein amorphes Urat von ganz denselben Eigenschaften als das gewöhnliche *Sedimentum lateritium* zu Boden, bei langsamem Abkühlen schied sich

<sup>1)</sup> The chemistry and therapeutics of uric acid gravel and gout, British medical journal, 1902, Bd. I, S. 1285.

das Urat krystallinisch in kleinen Kugeln mit Radiärstruktur, genau so wie im Harn von Vögeln und Schlangen, ab. Die Analyse ergab die für ein Quadriurat (Roberts schlägt wohl lautshalber den Namen Quadriurat statt Quadrurat vor) erforderte Menge Harnsäure. Als Base war hauptsächlich Kalium, daneben auch Natrium vorhanden, in dem Harn von Schlangen wurde auch merklich Ammoniak gefunden.

Roberts stellte die Quadriurate auch aus wässerigen Lösungen von Kalium- resp. Natriumacetat dar. Die Darstellung nach Bence Jones ist schwierig, weil die Essigsäurezugabe sehr leicht, wenn nicht genau das richtige Maß getroffen ist, zu Bildung von Mononatrium oder Kaliumurat oder andererseits von Harnsäure führt. Bessere Resultate erhielt Roberts mit Acetatlösungen. Für das Kaliumsalz z. B. erhitzt man 300 ccm 3% iger Lösung von Kaliumacetat zum Sieden, kocht sodann eine Minute mit 2 g Harnsäure auf und filtriert. Beim schnellen Abkühlen zeigte das amorphe Präzipitat dieselben Eigenschaften wie das *Sedimentum lateritium*, Zersetzung durch Wasser usw. Ließ er die Abkühlung langsam stattfinden, so war der Niederschlag ganz den kleinen krystallinischen Kugeln mit Radiärstruktur im Harn von Vögeln und Schlangen gleich.

Roberts gibt an, daß die Quadriurate meistens amorph auftreten, sehr leicht zersetzt werden und z. B. in keinem einfachen Lösungsmittel ohne Zersetzung löslich sind. In verdünnten Lösungen der Alkalien sowie der sekundären Alkaliphosphate findet Umwandlung in Monometallurate statt. In Wasser oder in neutralen Salzlösungen wird dagegen die Hälfte der Harnsäure frei. Roberts sagt: «The only appropriate solvent for the quadriurates is healthy urine. In acid urines they dissolve freely with the aid of heat, and are again precipitated unchanged on cooling. Such solutions are, however, not quite stable; after a time their uric acid is slowly and at length completely liberated. The quadriurates are still more freely soluble in hot alkaline urines, and in these media they continue permanently unaltered if guarded against septic changes. When such solutions are made at boiling heat, and are saturated, they throw down on cooling bulky deposits which are



identical in appearance and reactions with the natural amorphous urate sediment.»

Wir haben diese Untersuchungen über die Quadriurate etwas ausführlicher besprochen, weil sie sehr wichtig, aber leider zu wenig beobachtet worden sind. Wir haben alle Angaben Roberts' bestätigen können.

Im Jahre 1900 wurde von Wilhelm His und Theodor Paul<sup>1)</sup> eine ausführliche physikalisch-chemische Untersuchung über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen veröffentlicht. In der ersten Abhandlung wird die Löslichkeit der Harnsäure und ihre elektrolytische Dissoziation in reinem Wasser behandelt. In Bezug auf die ältere Literatur weisen His und Paul auf die wichtigen Untersuchungen von Magnier de la Source<sup>2)</sup> hin. Dieser fand, daß die anscheinend wechselnde Löslichkeit der Harnsäure auf Zersetzungen, welche in wässerigen Lösungen besonders bei höherer Temperatur leicht stattfinden, beruht. Als Zersetzungsprodukte seien Uroxansäure, Harnstoff und Dialursäure zu betrachten; letztere ist durch die Schwerlöslichkeit ihres Kalisalzes und die Neigung dieses, in Isoalloxanat überzugehen, gekennzeichnet. Auch Blarez und Denigès<sup>3)</sup> beobachteten diese leichte Zersetzlichkeit; weiter muß bei Abkühlung von in der Hitze gesättigten Lösungen außer der Zersetzung der Bildung übersättigter Lösungen Rechnung getragen werden. His und Paul fanden auch bei ihren Bestimmungen der Harnsäurelöslichkeit eine Zunahme mit der Zeit. Der Sättigungspunkt wird nach ihnen schon nach 75 Minuten Schütteln erreicht, dann ist auch in den ersten Stunden eine Zunahme nicht zu finden. Nach ihnen löst sich 1 Teil Harnsäure in 39480 Teilen Wasser oder 6640 l der gesättigten Lösung enthalten 1 Mol. oder 168,2 g Harnsäure. Sie bestimmten weiter die Leitfähigkeit von Harnsäurelösungen, fanden dabei, daß das platinierete Platin eine sehr störende Zersetzung

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 1.

<sup>2)</sup> Action de l'eau sur l'acide urique. Bulletin de la société chimique, Bd. XXIII, S. 483 (1875).

<sup>3)</sup> Comptes rendus, Bd. CIV, S. 1847 (1887), zitiert nach His und Paul.

der Harnsäure bewirkt. Die Dissoziationskonstante wird von ihnen auf  $K = 151 \times 10^{-8}$  geschätzt.<sup>1)</sup> Die Zersetzung in sauren Lösungen war sehr gering.

His und Paul<sup>2)</sup> geben als bestes Verfahren zur Darstellung der Urate folgendes an: Zwei Molekülen stark verdünnter Kali- resp. Natronlauge wird ein Molekül in Wasser suspendierter Harnsäure zugesetzt, sodann filtriert, der klaren Lösung etwa zwei Moleküle Alkalibicarbonat zugesetzt, nach 24 Stunden das amorphe Urat auf dem Saugfilter gesammelt, mit chloridhaltigem Wasser gewaschen, dann in siedendes Wasser unter Umrühren eingetragen (unter Zusatz von wenig Alkalichlorid, das die Bildung kolloidaler Lösung verhindert), filtriert, das Filtrat der Abkühlung überlassen. Auf diese Weise erhält man das primäre Natriumurat als schöne, mikroskopische Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser, welcher bei  $130^{\circ}$  nicht entweicht. Das primäre Kaliumsalz bildet ebensolche Nadeln, ist aber wasserfrei. Das Ammonsalz wird einfach durch Eintragen von Harnsäure in ammoniakhaltiges, heißes Wasser erhalten.

Gudzent löst in 1 l Wasser bei  $40-50^{\circ}$  Natronlauge, dem Molengewicht der Harnsäuremenge entsprechend und 10 g aufgeschwemmte Harnsäure; nach Filtration scheidet sich allmählich Mononatriumurat ab. Für das Kaliumsalz wird auf  $70-80^{\circ}$  erwärmt.

Nach Gudzent werden die Urate, besonders das Ammoniumurat, nicht nur bei höherer, sondern schon bei Zimmertemperatur innerhalb einiger Monate merklich zersetzt.

Das von Gudzent dargestellte Natriumsalz hatte die Zusammensetzung  $C_5H_3N_4O_3Na + H_2O$ , das Kaliumsalz  $C_5H_3N_4O_3K$  und das Ammoniumsalz war ebenfalls wasserfrei.

Gudzent bestimmte dann die Löslichkeit der Urate, fand

<sup>1)</sup> F. Gudzent bestimmte die Löslichkeit bei  $37^{\circ}$  (Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 25) und fand 1:15505, eine Mol. Harnsäure ist also in 2609 l der gesättigten Lösung gelöst. Für die Dissoziationskonstante findet er bei  $37^{\circ}$   $358 \times 10^{-8}$  oder  $233 \times 10^{-8}$ , je nachdem die Leitfähigkeit des benutzten Wassers nicht oder wohl in Rechnung gebracht wird. Für die Lösungswärme findet er  $-8954$  Kalor. pro Mol.

<sup>2)</sup> Auch in der Abhandlung von Gudzent mitgeteilt, Diese Zeitschrift, Bd. LVI, S. 150 (1908); siehe im übrigen His und Paul, l. c.

aber dabei eine allmähliche Abnahme bei längerem Schütteln. So war die Abnahme der größten Löslichkeit, die in 1 bis 2 Stunden erreicht wurde, in 8 bis 9 Tagen beim Kaliumurat 8,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; beim Natriumurat 7,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; beim Ammoniumurat sogar 31<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Diese Abnahme fand er sowohl bei 18<sup>0</sup> wie bei 37<sup>0</sup>. Für den Endwert der Löslichkeit findet er:

	18 <sup>0</sup>	37 <sup>0</sup>
Monokaliumurat	1 : 653	1 : 370
Mononatriumurat	1 : 1201	1 : 665
Monoammoniumurat	1 : 2415	1 : 1352

Er berechnet die Hydrolyse der gesättigten Uratlösungen und findet:

0,0074 norm. Kaliumurat,	$C_{OH} = 5,6 \times 10^{-7}$ ,	hydrolysiert 0,0076 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,004    > Natriumurat,	> $= 4,12 \times 10^{-7}$ ,	> 0,001 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
0,002    > Ammoniumurat,	> $= 0,27 \times 10^{-7}$ ,	> 0,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Von William Gordon Little<sup>1)</sup> wurden auch Löslichkeitsbestimmungen von Uraten ausgeführt. Dieser Autor fand eine Löslichkeitsänderung beim Zusetzen von 0,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Natriumchlorid und zwar eine geringe Löslichkeitserhöhung von Calcium- und Magnesiumurat, während die Löslichkeit von Natriumurat fast auf Null herabgedrückt wurde. Auch Calciumsalze erniedrigten die Löslichkeit des Natriumurats.

Gudzent<sup>2)</sup> hat dann die Löslichkeitsabnahme der Alkaliurate näher studiert. Er kommt zu dem Schluß, daß die Harnsäure zwei Reihen primärer Salze bildet, die er von zwei tautomeren Harnsäureformeln abgeleitet denkt. Die Lactamform würde die instabilen, die Lactimform die stabilen Salze geben. Die Löslichkeit nimmt ab, bis das Gleichgewicht, das sehr nahe an der Lactimseite liegt, erreicht ist. Die Löslichkeitsabnahme würde bei 18<sup>0</sup> etwa 33,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, bei 37<sup>0</sup> 33,9<sup>0</sup>/<sub>0</sub> sein, das Gleichgewicht wird bei 18<sup>0</sup> in etwa 140 Stunden, bei 37<sup>0</sup> in etwa der Hälfte dieser Zeit erreicht. Er findet jetzt für die Endwerte der Löslichkeit:

<sup>1)</sup> The relative importance of inorganic kations, especially those of sodium and calcium, in the causation of gout and production of gouty deposits; The Biochemical Journal, Bd. IV (1909) S. 30.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LX (1909), S. 25, 38.



	18°	37°	C <sub>OH</sub>
Monokaliumurat	1 : 716	1 : 402	$5,35 \times 10^{-7}$
Mononatriumurat	1 : 1270	1 : 710	$4,02 \times 10^{-7}$
Monoammoniumurat	1 : 3290	1 : 1848	$0,27 \times 10^{-7}$

In einer späteren Publikation gibt Gudzent seine Untersuchungen über das physikalisch-chemische Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze im Blut.<sup>1)</sup> Er verwendet künstliches Serum von der folgenden Zusammensetzung:

NaCl 0,59<sup>0/0</sup>, KCl 0,04<sup>0/0</sup>, CaCl<sub>2</sub> 0,04<sup>0/0</sup>, MgCl<sub>2</sub> 0,025<sup>0/0</sup>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,0126<sup>0/0</sup>, NaHCO<sub>3</sub> 0,351<sup>0/0</sup>, Glukose 0,15<sup>0/0</sup> und Gummi arabic. 2,0<sup>0/0</sup>.<sup>2)</sup> Die Reaktion dieser Mischung soll der des natürlichen Serums ganz gleich sein, dabei muß also das primäre Phosphat zum größten Teil in sekundäres umgewandelt sein, denn bei der Reaktion des Blutes hat man nur wenig H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Ionen. Die Basen der Chloride und Phosphate werden nach Gudzent von Harnsäure nicht merklich in Anspruch genommen; er findet z. B. für die Löslichkeit der Harnsäure in

reinem Wasser 0,0650 g pro Liter<sup>3)</sup>

<sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaCl 0,0649 » » »

<sup>n</sup>/<sub>10</sub>-NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0,0649 » » »

Wir werden später sehen, daß die Löslichkeit in Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>-Lösungen größer ist. Anders steht die Sache mit der Kohlensäure. Die Dissoziationskonstante der Harnsäure ist bei 18°  $0,151 \times 10^{-5}$ <sup>4)</sup> und bei 37°  $0,233 \times 10^{-5}$ ,<sup>5)</sup> die der Kohlensäure bei 18°  $0,304 \times 10^{-6}$ .<sup>6)</sup> Gudzent berechnet dann mittels der Nernstschen Formeln die Teilung des Na auf die beiden Säuren Harnsäure und Kohlensäure. Diese Formeln sind abgeleitet für den etwas vereinfachten Fall, daß alle Konzentrationen den Wert eins haben. Für den allgemeinen Fall gestalten sie sich etwas anders. Haben wir in V Litern C<sub>1</sub> Molekeln HU

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. LXIII (1909), S. 455.

<sup>2)</sup> Adler, Journ. of Americ. Assoc. (1908), Bd. II. 9, S. 752.

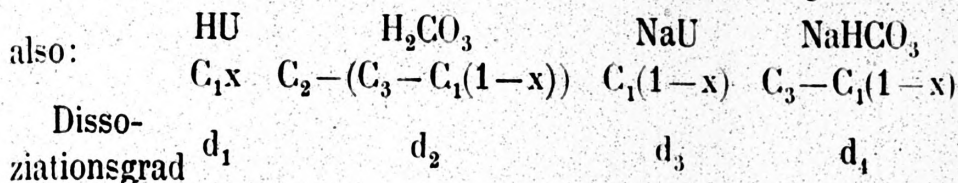
<sup>3)</sup> Das ist also jetzt eine Molekel Harnsäure in 2585 l.

<sup>4)</sup> His und Paul, Diese Zeitschrift, Bd. XXXI (1900).

<sup>5)</sup> Gudzent, Diese Zeitschrift, Bd. LX (1909).

<sup>6)</sup> Nernst, Theoret. Chemie, 1907, S. 507.

(Harnsäure),  $C_2$  Molekeln  $H_2CO_3$  und  $C_3$  Molekeln  $NaOH$  und wird der  $(1-x)$ te Teil der Harnsäure von Natrium gebunden:



Wir wissen dann zuerst nach der Theorie der isohydrischen Lösungen, daß die Produkte der dissoziierten Teile der konjugierten<sup>1)</sup> Elektrolyte gleich sein müssen. Also:

$$C_1x d_1 \times [C_3 - C_1(1-x)] d_4 = [C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]] d_2 \times C_1(1-x) d_3$$

$$\frac{C_3 - C_1(1-x)}{C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]} = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{d_2 d_3}{d_1 d_4}$$

Das Massenwirkungsgesetz gibt uns für die Harnsäure:

$$V C_1 x (1 - d_1) K_1 =$$

$$[C_1 x d_1 + (C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]) d_2] [C_1 x d_1 + C_1(1-x) d_3],$$

woraus bei Umformung und in Betrachtziehung der soeben genannten Eigenschaft der isohydrischen Lösungen:

$$V \cdot C_1 x (1 - d_1) K_1 = C_1 x d_1 \times \text{Summe von allen dissoziierten Molekeln.}$$

Ebenso finden wir für die Kohlensäure:

$$V [C_2 - (C_3 - C_1(1-x))] (1 - d_2) K_2 =$$

$$[C_2 - (C_3 - C_1(1-x))] d_2 \times \text{Summe von allen dissoziierten Molekeln.}$$

Teilung gibt also:

$$\frac{C_1 x (1 - d_1) K_1}{[C_2 - (C_3 - C_1(1-x))] (1 - d_2) K_2} = \frac{C_1 x d_1}{[C_2 - (C_3 - C_1(1-x))] d_2}$$

oder mit Vernachlässigung von  $d_1$  und  $d_2$  gegen 1:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{d_1}{d_2} \quad [K_1 \text{ und } K_2 \text{ sind also die Dissoziationskonstanten der Harnsäure resp. Kohlensäure].$$

Dieses, substituiert in die oben gefundene Gleichung, gibt:

$$\frac{C_3 - C_1(1-x)}{C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]} \cdot \frac{K_1}{K_2} = \frac{1-x}{x} \cdot \frac{d_3}{d_4}$$

<sup>1)</sup> Also Elektrolyte, welche keine Ionen gemein haben.

Wir können aber annähernd den Dissoziationsgrad von NaU und  $\text{NaHCO}_3$  gleich setzen, also  $d_3 = d_1$ , und erhalten

$$\frac{C_3 - C_1(1-x)}{C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]} \cdot \frac{K_1}{K_2} = \frac{1-x}{x}.$$

Setzen wir jetzt  $C_1 = C_2 = C_3 (= 1)$ , so finden wir die von Gudzent benutzte einfache Form  $\frac{K_1}{K_2} = \left(\frac{1-x}{x}\right)^2$ .

Er berechnet dann die Dissoziationen der beiden Säuren bei derselben Konzentration in reiner Lösung. Seien diese Dissoziationen  $a_1$  und  $a_2$ , so finden wir:

$$\begin{aligned} K_1VC_1(1-a_1) &= (C_1a_1)^2 & K_1 &= \frac{C_1a_1^2}{C_1(1-a_1)} \\ K_2VC_2(1-a_2) &= (C_2a_2)^2 & K_2 &= \frac{C_2a_2^2}{C_2(1-a_2)} \end{aligned}$$

da  $a_1$  und  $a_2$  klein sind; also

$$\frac{(1-x)}{x} \cdot \frac{C_2 - [C_3 - C_1(1-x)]}{C_3 - C_1(1-x)} = \frac{C_1a_1^2}{C_2a_2^2} \quad (1)$$

wofür Gudzent einfach  $\frac{1-x}{x} = \frac{a_1}{a_2}$  verwendet.

Wenn also die drei Konzentrationen von Harnsäure, Kohlensäure und Natriumhydroxyd ( $C_1$ ,  $C_2$  und  $C_3$ ), daneben auch die Dissoziationsgrade der beiden Säuren in reiner Lösung  $a_1$  und  $a_2$  bekannt sind, so kann man  $x$  berechnen.

So findet Gudzent,<sup>2)</sup> daß 97% des acid. uric. vom Natrium gebunden sind.

Aus der Dissoziationskonstante der Harnsäure und der bekannten Wasserstoffionenkonzentration läßt sich ein gleiches Resultat erzielen.

<sup>1)</sup> Weil an das künstliche Serum  $\text{NaHCO}_3$  zugefügt worden ist, kann man  $C_2 = C_3$  setzen, wodurch die Gleichung sich vereinfacht zu

$$\frac{(1-x)^2}{x} \cdot \frac{1}{C_3 - C_1(1-x)} = \frac{a_1^2}{C_3 a_2^2},$$

wenn man annimmt, daß die Phosphorsäure ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) kein weiteres Na des  $\text{NaHCO}_3$  bindet, das ist aber gewiß nicht der Fall.

<sup>2)</sup> Mit der vereinfachten Formel, also nicht ganz genau. Man kann im Übrigen aus der Wasserstoffionenkonzentration des Serums und der Dissoziationskonstante der Harnsäure den Teil von dieser, welcher als freie Säure anwesend sein muß, berechnen.



Blut oder natürliches Serum geben mit Harnsäure Kohlendioxydentwicklung und Bildung von Mononatriumurat.

Gudzent berechnet die Löslichkeitserniedrigung des Mononatriumurats in Serum mittels der bekannten Nernstschen Gleichung für die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten mit gleichnamigem Ion:

$$m = -\frac{x}{2\alpha} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4\alpha^2}}$$

in der  $m_0$  die Löslichkeit des Elektrolyten in reinem Wasser und  $\alpha_0$  der dazugehörige Dissoziationsgrad,  $m$  die Löslichkeit bei Gegenwart eines zweiten Elektrolyten und  $\alpha$  der dazugehörige Dissoziationsgrad,  $x$  die Ionenkonzentration des zweiten Elektrolyten. Die Löslichkeit des Mononatriumurats in reinem Wasser beträgt nach Gudzent bei 37°

für die Lactamform 2,13 g pro Liter

» » Lactimform 1,4085 g pro Liter.

Die Natriumionenkonzentration im Serum schätzt Gudzent auf 0,119, daraus ergibt sich für die Löslichkeitserniedrigung

für die Lactamform 85,5%

» » Lactimform 88,9%.

Gudzent findet für die Löslichkeit im künstlichen Serum der

Lactamform 18,4 mg pro 100 ccm

Lactimform 8,3 » » 100 »

Was die Löslichkeit von Harnsäure im Harn betrifft, darüber liegen auch Untersuchungen Klemperers<sup>1)</sup> vor. Dieser Autor ist der Meinung, daß der Harn die Fähigkeit, Harnsäure in Lösung zu halten, seinem Gehalt an kolloidalen Substanzen verdankt. Besonders das Urochrom würde in dieser Richtung wirksam sein. Nach Lichtwitz<sup>2)</sup> ist aber Urochrom gar kein Kolloid. Lichtwitz stellte Untersuchungen mit Harnproben, welche ein Sediment absetzen, an. Er fand, daß nach Kochen das Sediment sich oft viel langsamer, als wenn nur auf 40—50° erwärmt ist, absetzt. Er fand weiter, daß Ab-

<sup>1)</sup> Kongreß f. innere Medizin (1902).

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift. Bd. LXI, S. 112 (1909); *ibid.*, Bd. LXIV, S. 144 (1910).

filtrieren des Sediments keinen Einfluß auf die Zsigmondysche Goldzahl hat, also enthält das Sediment keine Kolloide. In normalem Harn ist nach ihm die Harnsäure echt gelöst.

Aus den vielen Untersuchungen über die Löslichkeit und die weiteren Eigenschaften der Harnsäure und der Urate kann man nun aber noch nicht eine vollständige Übersicht über die Existenzgrenzen dieser Verbindungen, besonders des Quadrurates, erhalten. Zur Beantwortung der anfangs gestellten Frage haben wir deswegen eine Reihe von Löslichkeitsbestimmungen mit Harnsäure und den Uraten gemacht.

Wenn man Harnsäure mit Lösungen von Natriumphosphat zusammenbringt, erhält man vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichtslehre ein System aus vier Komponenten, Wasser, Phosphorsäure, Natriumhydroxyd und Harnsäure.<sup>1)</sup> Arbeitet man bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck, so hat man noch vier Freiheitsgrade übrig. Zu zwei bestimmten festen Phasen gehört eine Kurve, deren Punkte der Zusammensetzung der Lösungen entsprechen, welche mit diesen zwei festen Phasen in Gleichgewicht sind. Nur bei drei festen Phasen besteht nur eine Lösung, die mit den drei festen Phasen in Gleichgewicht ist.

Solche Systeme aus vier Komponenten sind also ziemlich verwickelt. Wir haben nun aber eine Vereinfachung damit angebracht, daß wir die Phosphorsäurekonzentration konstant erhielten, und zwar ebenso groß wie bei unseren Aciditätsuntersuchungen. Man kann dann das System als aus drei Komponenten bestehend auffassen und die graphischen Darstellungen in einem Dreieck vornehmen. Die Phosphorsäure nämlich geht niemals in die festen Phasen über.

### Versuche mit Phosphatlösungen.

Wir brachten also in einen Meßkolben die gemessene Menge der Phosphorsäurelösung, dann Natron- oder Kalilauge und füllten mit destilliertem Wasser an.

Diese Lösung wurde dann mit Harnsäure oder Urat in mit

<sup>1)</sup> Man kann die Komponenten auch anders wählen, z. B. Wasser,  $P_2O_5$ ,  $Na_2O$  und Harnsäure.

Gummistöpseln und Gummikapseln verschlossenen Flaschen von etwa 200 cem im Thermostaten bei 18° während 9—10 Tagen geschüttelt. Sodann wurde im Thermostaten filtriert. Die Filtration ist bisweilen etwas schwierig und deshalb wurde von uns die in Figur 1 angegebene Vorrichtung verwendet. Im Gefäß A befindet sich unten ein kleines aus Filtrierpapierbrei bestehendes, fest angedrücktes und mit der zu filtrierenden Lösung dreimal unter scharfem Absaugen ausgewaschenes Filter f. Während der Apparat sich im Wasser des Thermostaten befindet, wird die Flüssigkeit in A eingegossen, das Gefäß verschlossen und mittels des Hahnes H der Luftdruck auf etwa 20 mm herabgesetzt: dann wird H sofort geschlossen. Nach einigen Stunden befindet sich das immer ganz klare Filtrat in B.

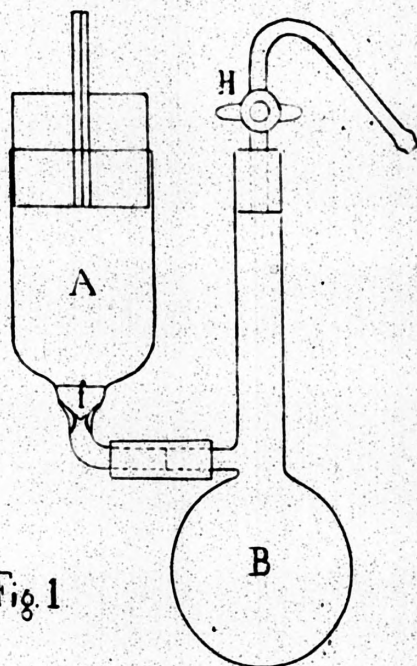


Fig. 1

Im Filtrat bestimmten wir dann die Wasserstoffionenkonzentration und den Harnsäuregehalt. Erstere wurde in der nämlichen Weise wie früher beschrieben,<sup>1)</sup> und letzterer mittels der Methode von Kjeldahl in je 50 cem bestimmt.

Das Natrium- oder Kaliumhydroxyd, sowie die Harnsäure waren von Kahlbaum bezogen. Bei den Titrationen wurden etwa Zehntelnormalflüssigkeiten verwendet.

Die Harnsäure von rein weißer Farbe gab nach Kjeldahl folgende Zahlenwerte:

I. Harnsäure 0,2041 g	II. 0,2106 g
gefunden 68,4 mg Stickstoff	70,33 mg Stickstoff
= 0,2053 g Harnsäure	= 0,2111 g Harnsäure.

Hier folgt eine Übersicht über die Löslichkeitsversuche mit Harnsäure und Natriumurat.

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LX, S. 341 (1909).



Versuch 1. Eine Lösung von 25 ccm einer Phosphorsäurelösung von 20,76 g  $P_2O_5$  pro Liter, 68,20 ccm einer Lösung von Natriumhydroxid,  $n = 0,1079$  (Mercks pro analysi und Leitfähigkeitswasser) mit dem reinen Wasser bis auf 250 ccm angefüllt.<sup>1)</sup> Von dieser Lösung 194,51 g mit 0,5240 g Harnsäure. Schüttelzeit 10 Tage.

Nach Beendigung des Versuches bestand die feste Phase aus Harnsäure. Die Analyse des Filtrates ergab pro Liter 161,4 mg Harnsäure.

Die Aciditätsmessung ergab mit der Wasserstoffelektrode in Kombination mit einer Quecksilber-Kalomelektrode mit normaler KCl-Lösung:<sup>2)</sup>

0,55317 Volt; also Wasserstoffelektrode — 0,00683 Volt,

$$C_H = 2,07 \times 10^{-5}; p_H^+ = 4,68.$$

Versuch 2. 70 ccm der NaOH-Lösung mit immer 25 ccm der  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 189,15 g dieser Lösung mit 0,4820 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

Nach Beendigung des Versuches besteht die feste Phase aus Harnsäure. Das Filtrat enthält 198,2 mg Harnsäure pro Liter. Die elektrische Messung ergab:

0,59100 Volt, Gaselektrode + 0,03100 Volt,

$$C_H = 4,57 \times 10^{-6}; p_H^+ = 5,34.$$

Versuch 3. 80 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 190,02 g dieser Lösung mit 0,4857 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

Die feste Phase besteht aus Harnsäure. Das Filtrat enthält 415,2 mg Harnsäure pro Liter.

0,64957 Volt, Gaselektrode + 0,08957 Volt,

$$C_H = 4,41 \times 10^{-7}; p_H^+ = 6,36.$$

Versuch 4. 90 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm der  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 180,06 g dieser Lösung mit 0,4755 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

<sup>1)</sup> Diese Lösung enthält also  $NaH_2PO_4$ .

<sup>2)</sup> Für saure sowohl wie für alkalische Lösungen ist die Wasserstoffionenkonzentration die experimentell bestimmte. Sørensen schlägt vor, den Briggschen Logarithmus des reziproken Wertes der Wasserstoffionenkonzentration als Maß für die Acidität oder Alkalität anzugeben. Er nennt diesen  $p_H^+$ . Wenn also die Wasserstoffionenkonzentration  $10^{-p}$  ist, so ist  $p_H^+ = \log_{10} \frac{1}{10^{-p}}$ . Es scheint uns dieser Vorschlag sehr zweckmäßig, wir geben bei unseren Bestimmungen den Wert von  $p_H^+$  immer an. (Man lese über diese Betrachtungen Sørensen, Études Enzymatiques, Comptes rendus des travaux du Laboratoire de Carlsberg. VIII<sup>me</sup> Volume, 1<sup>re</sup> livraison 1909. Diese vorzügliche Abhandlung gibt auch über die elektrometrische Methode zur Bestimmung von  $p_H^+$  viele sehr nützliche Einzelheiten.)

Die feste Phase besteht aus Harnsäure. Das Filtrat enthält 377,0 mg Harnsäure pro Liter.

0,66222 Volt, Gaselektrode + 0,10222 Volt,

$$C_H = 2,66 \times 10^{-7}; p_H^+ = 6,58.$$

Versuch 5. 110 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm der  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 182,33 g dieser Lösung mit 0,4715 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

Die feste Phase besteht immer aus Harnsäure. Das Filtrat enthält 929,0 mg Harnsäure.

0,68358 Volt, Gaselektrode + 0,12358 Volt,

$$C_H = 1,14 \times 10^{-7}; p_H^+ = 6,94.$$

Versuch 6. 136,40 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 193,77 g dieser Lösung mit 0,4802 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

Die feste Phase besteht aus schönen Nadeln von Mononatriumurat. Keine Zersetzung mit Wasser, also kein Quadriurat. Das Filtrat enthält 453,8 mg Harnsäure pro Liter.

0,68630 Volt, Gaselektrode + 0,12630 Volt,

$$C_H = 1,019 \times 10^{-7}; p_H^+ = 6,99.$$

Die Harnsäurebestimmungen in den Filtraten von 5 und 6 wurden wiederholt mit je 25 ccm Filtrat und ergaben sehr nahe dieselben Werte, 919,0 mg und 453,7 mg. In Versuch 6 war die ursprüngliche Zusammensetzung der Lösung  $Na_2HPO_4$ .

Bei diesen Versuchen war also das Quadriurat nicht aufgetreten. Auch hatte keiner der Versuche zwei feste Phasen ergeben. Die Grenzen der Löslichkeitskurven mit Harnsäure und mit Mononatriumurat als feste Phasen waren also noch nicht festgestellt. Um diese Grenzen zu ermitteln, wurden zwei neue Versuche angestellt. Erstens wurde Versuch 6 mit einer größeren Menge Harnsäure wiederholt, dabei würde nur ein Teil von dieser in Urat umgesetzt werden und müßten also zwei feste Phasen auftreten.

Daneben versuchten wir dasselbe Gleichgewicht von der andern Seite zu erreichen. Die Lösung von der Zusammensetzung  $NaH_2PO_4$ , geschüttelt mit Mononatriumurat, sollte aus diesem Harnsäure in Freiheit setzen, bei genügender Menge des Urats müßten also auch hier zuletzt die zwei festen Phasen Harnsäure und Mononatriumurat vorhanden sein.

Versuch 7. 136,40 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm der  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 190,55 g dieser Lösung mit 1,5198 g Harnsäure

10 Tage geschüttelt. Nach dieser Zeit als feste Phasen Harnsäure und Mononatriumurat. Die Untersuchung der festen Phasen ergab, daß mit Wasser keine Neubildung von Harnsäurekrystallen stattfand, also war Quadriurat nicht anwesend. Das Filtrat enthält 692,4 mg Harnsäure pro Liter. Gesamtelektromotorische Kraft 0,68358 Volt, Gaselektrode + 0,12358 Volt,  $C_H = 1,14 \times 10^{-7}$ ;  $p_H^+ = 6,943$ .

Hier war also die Lösung anscheinend mit zwei festen Phasen, Harnsäure und Mononatriumurat, in Gleichgewicht.

Versuch 8. 68,20 ccm der NaOH-Lösung mit 25 ccm der  $P_2O_5$ -Lösung auf 250 ccm. 185,71 g dieser Lösung mit 1,4062 g Mononatriumurat 10 Tage geschüttelt.<sup>1)</sup> Die festen Phasen bestanden aus Harnsäure in ziemlich großen regelmäßigen Krystallen und kleinen Nadeln von Mononatriumurat. Kein Quadriurat. Das Filtrat enthält 210,8 mg Harnsäure pro Liter. Elektromotorische Kraft 0,63464 Volt, Gaselektrode + 0,07464 Volt.  $C_H = 8,01 \times 10^{-7}$ ;  $p_H^+ = 6,10$ .

Hier waren also dieselben zwei festen Phasen wie in Versuch 7 aufgetreten. Doch hatte die Lösung keineswegs dieselbe Zusammensetzung. Nun könnte an eine sehr langsame Gleichgewichtseinstellung gedacht werden, so daß selbst in 10 Tagen das endgültige Gleichgewicht noch nicht erreicht wäre. Ein längeres Schütteln bei  $18^\circ$  wäre aber äußerst bedenklich. Das zeigten schon unsere hohen Harnsäuregehalte.

Von Gudzent<sup>2)</sup> wurde die Löslichkeit von Harnsäure in reinem Wasser auf 0,0650 g pro Liter festgestellt. Er sagt dann weiter, daß Phosphorsäure eine so viel stärkere Säure als Harnsäure ist, daß die Basen der Phosphate von Harnsäure nicht merklich gebunden werden können. Danach muß nach ihm die Löslichkeit von Harnsäure in reinem Wasser und in einer Lösung von z. B.  $NaH_2PO_4$  gleich sein. In Übereinstimmung damit findet er dann auch die Löslichkeit der Harnsäure in einer Zehntelnormallösung von  $NaH_2PO_4$

<sup>1)</sup> Das verwendete Mononatriumurat war aus einem Präparat von Dinatriumurat von Kahlbaum, durch dessen Lösung man Kohlendioxyd geleitet hatte, dargestellt. Die Analyse ergab:

0,3010 g ergaben 0,0852 g NaCl, also 15,01%  $Na_2O$ .

Berechnet für  $C_5N_4H_3NaO_3 \cdot H_2O$ : 14,9%.

Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ergab 27,02% N.

Berechnet für  $C_5N_4H_3NaO_3 \cdot H_2O$ : 26,92%.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. LXIII (1909), S. 455.



0,0649 g pro Liter, also sehr nahe denselben Betrag wie in Wasser.

Man hat hierbei aber die sauren Eigenschaften des Ions  $\text{H}_2\text{PO}_4$  nicht zu vergessen. Die Lösung des Mononatriumphosphats der Konzentration, die immer von uns verwendet wurde, hat eine Wasserstoffionenkonzentration von etwa  $7 \times 10^{-5}$ . Wir geben hier noch einmal den Verlauf der Wasserstoffionenkonzentration einer Phosphorsäurelösung von 2,076 g  $\text{P}_2\text{O}_5$  pro Liter beim Zusetzen von NaOH-Lösung. Die Kurve ist an der alkalischen Seite etwas weiter als früher fortgesetzt. Als Ordinate ist  $\text{p}_{\text{H}}^+$ , als Abszisse die Anzahl Kubikzentimeter NaOH-Lösung (0,1131 norm.) gewählt.

Die Ergebnisse der Messungen enthält folgende Tabelle I.

In Figur 2 ist die Kurve gezeichnet.

Die Acidität  $7 \times 10^{-5}$  oder  $\text{p}_{\text{H}}^+ = 4,13$  gibt zu einer Zurückdrängung der Harnsäuredissoziation Veranlassung. In reinem Wasser ist nach Gudzent die Löslichkeit 0,0650 g pro Liter. Die Dissoziationskonstante ist  $233 \times 10^{-8}$ . Wenn  $\alpha$  der Dissoziationsgrad ist, so haben wir:

$$\frac{0,0650}{168} (1 - \alpha) \times 233 \times 10^{-8} = \left( \frac{0,0650}{168} \alpha \right)^2.$$

Mit Vernachlässigung von  $(1 - \alpha)$  finden wir  $\alpha = 0,0776$ , ohne Vernachlässigung finden wir  $\alpha = 0,07466$ .

Nun muß die Konzentration des nicht dissoziierten Teils konstant sein, nennen wir die Löslichkeit der Harnsäure in Mononatriumphosphat  $C_1$ , den Dissoziationsgrad  $\alpha_1$ , so haben wir:

$$\left( \frac{0,0650}{168} \times 0,07466 \right)^2 = (C_1 \alpha_1) \times (7 \times 10^{-5} + C_1 \alpha_1).$$

(Konstanz des Löslichkeitsprodukts.)

Hieraus finden wir:

$$C_1 \alpha_1 = 1,033 \times 10^{-5} \text{ (oder } 8,038 \times 10^{-5}\text{)}.$$

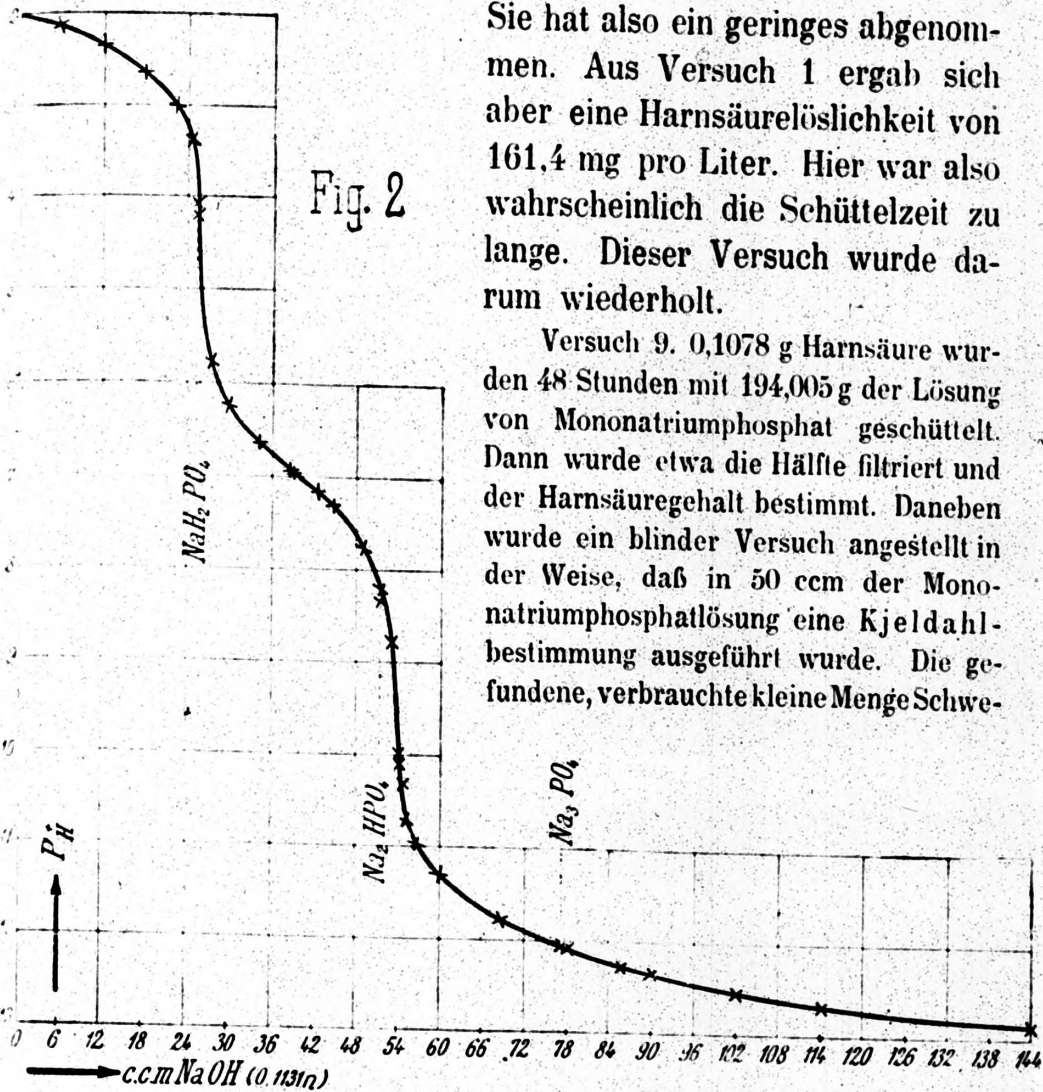
Weiter ist:  $C_1(1 - \alpha_1) = C_0(1 - \alpha)$  wo  $C_0$  die Löslichkeit in reinem Wasser ist.

Hieraus und aus dem Wert für  $C_1 \alpha_1 = 1,038 \times 10^{-5}$  ergibt sich  $C_1 = 3,683 \times 10^{-4}$  oder die Löslichkeit in der Lösung des sauren Natriumphosphats ist 0,0619 g pro Liter.

Tabelle I.

Nr.	ccm NaOH pro 100 ccm zugefügt	Gesamt- elektromotorische Kraft Volt	Elektromot. Kraft der Gaselektrode Volt	Wasserstoff- ionen- konzentration $C_H$	$p_H^+$
1	0	0,3965	-0,1635	0,0108	1,97
2	6	0,4055	-0,1545	$7,55 \times 10^{-3}$	2,12
3	12,23	0,4185	-0,1415	4,50 >	2,35
4	18	0,4351	-0,1249	2,32 >	2,64
5	22,32	0,4566	-0,1034	$9,83 \times 10^{-4}$	3,01
6	24,46	0,4784	-0,0816	4,12 >	3,39
7	25,76	0,5191	-0,0409	$8,15 \times 10^{-5}$	4,09
8	25,76	0,5235	-0,0365	6,82 >	4,17
9	27,47	0,6164	+0,0564	$1,68 \times 10^{-6}$	5,78
10	30	0,6431	+0,0331	$5,78 \times 10^{-7}$	6,24
11	34,34	0,6660	+0,1060	2,32 >	6,64
12	38,63	0,6835	+0,1235	1,15 >	6,94
13	39	0,6840	+0,1240	1,13 >	6,95
14	42,93	0,6950	+0,1350	$7,30 \times 10^{-8}$	7,14
15	44,63	0,7056	+0,1456	4,78 >	7,32
16	48,92	0,7304	+0,1704	1,78 >	7,75
17	51,52	0,7578	+0,1978	$5,97 \times 10^{-9}$	8,22
18	51,52	0,7639	+0,2039	4,68 >	8,33
19	53,23	0,7891	+0,2291	1,71 >	8,77
20	54,08	0,8594	+0,2994	$1,04 \times 10^{-10}$	9,98
21	54,08	0,8651	+0,3051	$8,27 \times 10^{-11}$	10,08
22	54,94	0,9013	+0,3413	1,95 >	10,71
23	54,94	0,8788	+0,3188	4,78 >	10,32
24	54,94	0,9001	+0,3401	2,04 >	10,69
25	56,66	0,9161	+0,3561	1,08 >	10,97
26	60,09	0,9346	+0,3746	$5,16 \times 10^{-12}$	11,29
27	68,68	0,9627	+0,4027	1,69 >	11,77
28	77,29	0,9792	+0,4192	$8,71 \times 10^{-13}$	12,06
29	78,0 <sup>1)</sup>	0,9798	+0,4198	8,32 >	12,08
30	85,85	0,9923	+0,4323	5,18 >	12,29
31	85,85	0,9919	+0,4319	5,13 >	12,29
32	90,0	0,9953	+0,4353	4,48 >	12,35
33	102,0	1,0069	+0,4469	2,82 >	12,55
34	114,0	1,0155	+0,4555	2,00 >	12,70
35	144,0	0,0253	+0,4653	1,35 >	12,87

<sup>1)</sup> In den Versuchen 29—35 wurde eine viel stärkere NaOH-Lösung (0,8846 n) gebraucht.



Sie hat also ein geringes abgenommen. Aus Versuch 1 ergab sich aber eine Harnsäurelöslichkeit von 161,4 mg pro Liter. Hier war also wahrscheinlich die Schüttelzeit zu lange. Dieser Versuch wurde darum wiederholt.

Versuch 9. 0,1078 g Harnsäure wurden 48 Stunden mit 194,005 g der Lösung von Mononatriumphosphat geschüttelt. Dann wurde etwa die Hälfte filtriert und der Harnsäuregehalt bestimmt. Daneben wurde ein blinder Versuch angestellt in der Weise, daß in 50 ccm der Mononatriumphosphatlösung eine Kjeldahlbestimmung ausgeführt wurde. Die gefundene, verbrauchte kleine Menge Schwe-

felsäure (0,14 ccm) wurde bei der Berechnung in Betracht gezogen. So wurde für den Harnsäuregehalt der niedrige Wert von nur 11,4 mg pro Liter gefunden. Dann wurde die andere Hälfte der Lösung wieder im Thermostaten etwa 9 Tage geschüttelt und sodann filtriert; die Analyse ergab den enormen Wert von 907,0 mg Harnsäure (wenigstens wenn die gefundene Ammoniakmenge als Harnsäure berechnet wird). Hier war die Harnsäurezersetzung durch die in der Flasche vorhandene Luftmenge sehr gefördert.

Der ganz niedrige Wert von 11,4 mg pro Liter ist sehr merkwürdig.

Wir haben dann einige weitere Versuche mit verhältnismäßig kurzer Schütteldauer angestellt. So wurde Mononatriumurat mit der Lösung von Mononatriumphosphat  $3 \times 24$  Stunden geschüttelt.



Versuch 10. 0,7730 g Mononatriumurat wurden 3 Tage mit 193,28 g der Mononatriumphosphatlösung mit immer demselben Gehalt an Phosphorsäure geschüttelt. Die festen Phasen bestehen nach Ablauf dieser Zeit aus einer großen Menge von großen, wohlgebildeten Harnsäurekristallen und weiter aus dem unzersetzten Teil des Natriumurats.

Die Analyse des wasserklaren Filtrats ergab: pro Liter 208,0 mg Harnsäure. Die elektrische Messung ergab 0,62736 Volt;  $p_{\text{H}}^{\pm} = 5,97$ .

Dann wurde der Versuch mit Harnsäure und Dinatriumphosphat auch mit kurzer Schütteldauer wiederholt.

Versuch 11. 1,3786 g Harnsäure wurden mit 183,93 g der Phosphatlösung geschüttelt ( $2 \times 24$  Stunden).

Nach Beendigung des Versuchs bestand die feste Phase wahrscheinlich nur aus Harnsäure.

Die Analyse des Filtrats ergab: Harnsäure 1,335 g pro Liter. Elektrische Messung 0,70380 Volt;  $p_{\text{H}}^{\pm} = 7,30$ .

Der Harnsäuregehalt war hier sehr hoch, in Versuch 7 wurden bei 10 Tagen Schüttelzeit nur 692,4 mg gefunden. Auch war da die Lösung etwas mehr sauer geworden ( $p_{\text{H}}^{\pm} = 6,94$ ). Wir sehen also, daß bei dieser kurzen Schüttelzeit kein Gleichgewicht eingetreten war. Hier hatte sich also vielleicht in der Lösung die weniger stabile, von Gudzent zuerst angegebene, Laktamform gebildet. Daher die größere Löslichkeit und das Nichtauftreten von Natriumurat als Bodenkörper. Das Filtrat setzte nach einigen Tagen einen kleinen Niederschlag von Natriumurat ab.

Jedenfalls sieht man, daß die endgültigen Gleichgewichte nur langsam erreicht werden und andererseits, daß man sogar bei 18° bei längerer Schütteldauer leicht Zersetzungen und damit abweichende Zusammensetzungen erhält.

Daneben wurde aber niemals das Quadriurat erhalten. Nun war schon aus den Untersuchungen Roberts hervorgegangen, daß besonders das Natriumquadriurat ein weniger stabiles Salz darstellt. Wir haben die zur näheren Untersuchung des Quadriurats angestellten Versuche dann auch mit den Kaliumverbindungen vorgenommen und werden sie weiter unten bei der Besprechung der Versuche mit Kaliumphosphat erwähnen.

Versuch 12. 88,40 ccm NaOH ( $n = 0,1151$ ) und 25 ccm der Phosphorsäurelösung wurden mit Wasser bis auf 250 ccm angefüllt. 195,18 g

dieser Lösung wurden mit 0,4814 g Harnsäure  $2 \times 24$  Stunden geschüttelt. Das Filtrat ergab sodann einen Harnsäuregehalt von 319,4 mg pro Liter. Die elektrische Messung ergab 0,6633 Volt;  $p_{\text{H}}^+ = 6,59$ . Die ursprüngliche  $p_{\text{H}}^+$  war 6,75 (Bodenkörper nur Harnsäure).

Versuch 13. 176,80 ccm NaOH ( $n = 0,1151$ ) und 25 ccm der Phosphorsäurelösung wurden mit Wasser auf 250 ccm angefüllt; 188,9 g dieser Lösung wurden mit 0,4740 g Mononatriumurat  $2 \times 24$  Stunden geschüttelt. Die feste Phase war Mononatriumurat. Der Harnsäuregehalt des Filtrats war 604,8 mg pro Liter. Die elektrische Messung ergab 0,9604 Volt;  $p_{\text{H}}^+ = 11,74$ . Die  $p_{\text{H}}^+$  der Ausgangslösung war 11,90.

Es fragt sich nun, wie es mit der mit den zwei festen Phasen Harnsäure und Mononatriumurat in Gleichgewicht sich befindenden Lösung steht. Diese Lösung hätten wir beim Zusammenbringen der Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  mit Mononatriumurat einerseits und andererseits aus der Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  mit Harnsäure erhalten sollen. Die Versuche mit langer Schütteldauer ergaben folgendes:

Harnsäure mit Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Versuch 6, die feste Phase war hier allerdings nur Mononatriumurat<sup>1)</sup> und also ist nicht sicher, ob diese Lösung auch mit Harnsäure im Gleichgewicht war).

Harnsäuregehalt 453,8 mg pro Liter;  $p_{\text{H}}^+ = 6,99$ .

Dasselbe: (Versuch 7, feste Phasen: Harnsäure und Urat)

Harnsäuregehalt 692,4 mg pro Liter;  $p_{\text{H}}^+ = 6,94$ .

Sodann Mononatriumurat mit Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (Versuch 8, Bodenkörper: Harnsäure und Mononatriumurat).

Harnsäuregehalt 210,8 mg pro Liter;  $p_{\text{H}}^+ = 6,10$ .

Versuche mit kurzer Schüttelzeit: Harnsäure mit Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Versuch 11, bei der kurzen Versuchsdauer hatte sich Mononatriumurat als Bodenkörper noch nicht deutlich gebildet).

Harnsäuregehalt 1,335 g pro Liter;  $p_{\text{H}}^+ = 7,30$ .

Mononatriumurat mit Lösung von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ : (Versuch 10, feste Phasen Harnsäure und Mononatriumurat).

<sup>1)</sup> Wenigstens war mikroskopisch Harnsäure nicht zu verkennen.

Harnsäuregehalt 208,0 mg pro Liter:  $p_H^+ = 5,97$ .

Man sieht also, daß bei kurzer Versuchsdauer noch viel erheblichere Unterschiede in den von beiden Seiten erhaltenen Lösungen, als bei längerer Schütteldauer, auftreten. Doch sind auch in letzterem Falle die Unterschiede groß. Es scheint also das System für die Untersuchung vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichtslehre weniger geeignet. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt zu langsam, das Auftreten von Isomeren mit verschiedener Löslichkeit und andererseits die Gefahr der Zersetzung sind für die Untersuchung äußerst erschwerend.

Unter Zugrundelegung der Löslichkeitsbestimmungen der Harnsäure von His und Paul und des Mononatriumurats von Gudzent können wir die Zusammensetzung der Gleichgewichtslösung annähernd berechnen, wenn wir für den Wasserstoffionengehalt eine bestimmte Annahme machen. Nehmen wir z. B. für  $p_H^+$  das Mittel von 6,94 und 6,10, also  $p_H^+ = 6,52$ , so werden wir wahrscheinlich nicht weit von der Wahrheit entfernt sein. Die Lösung ist gesättigt sowohl an Harnsäure als an Mononatriumurat, deshalb muß die Konzentration des nicht dissoziierten Mononatriumurats, sowie der nicht dissoziierten Harnsäure gleich derjenigen in reiner Lösung sein. Nach den Bestimmungen von His und Paul<sup>1)</sup> haben wir für Harnsäure: Dissoziationskonstante  $K = 0,151 \times 10^{-5}$ , eine Molekel Harnsäure ist bei 18° in 6640 Litern gelöst, der Dissoziationsgrad ist 0,095.

Nach den Bestimmungen von Gudzent haben wir für Mononatriumurat: Löslichkeit eine Molekel in 264 Litern; Dissoziationsgrad  $\alpha = 0,956$ .

Für eine gesättigte wässrige Harnsäurelösung ist also:

$$\frac{1}{6640} (1 - 0,095) \times 0,151 \times 10^{-5} = \left( \frac{1}{6640} \times 0,095 \right)^2.$$

Das Löslichkeitsprodukt ist also  $\left( \frac{1}{6640} \times 0,095 \right)^2$ , der nicht dissoziierte Teil der Harnsäure ist  $\frac{1}{6640} (1 - 0,095)$ .

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift, Bd. XXXI, S. 41.



Für das Mononatriumurat ist:

$$\frac{1}{264} (1 - 0,956) K = \left( \frac{1}{264} \times 0,956 \right)^2$$

Der nicht dissoziierte Teil ist  $\frac{1}{264} (1 - 0,956)$ , das Löslichkeitsprodukt für Mononatriumurat  $\left( \frac{1}{264} \times 0,956 \right)^2$ .

Wenn nun die Lösung zugleich gesättigt ist an Harnsäure und an Mononatriumurat, so sind die Konzentrationen der nicht dissoziierten Teile gleich denjenigen der soeben genannten wässerigen Lösungen, weil die Löslichkeiten der nicht dissoziierten Teile immer dieselben bleiben (in verdünnten Lösungen). Also für Harnsäure  $\frac{1 - 0,095}{6640} = 1,363 \times 10^{-4}$  und für Mononatriumurat  $\frac{1 - 0,956}{264} = 1,667 \times 10^{-4}$ , also zusammen  $3,030 \times 10^{-4}$  Molekeln pro Liter.

Die Acidität der Lösung ist gegeben durch  $p_H^+ = 6,52$ , d. h. die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung ist  $10^{-6,52}$ . Weil das Löslichkeitsprodukt für Harnsäure konstant sein muß, haben wir:

$$\left( \frac{0,095}{6640} \right)^2 = 10^{-6,52} \times [U],$$

worin [U] die Konzentration der Harnsäureionen bezeichnet. Hieraus finden wir für [U]  $6,776 \times 10^{-4}$ . Im ganzen haben wir also in Lösung  $3,030 \times 10^{-4} + 6,776 \times 10^{-4} = 9,806 \times 10^{-4}$  Harnsäuremolekeln pro Liter oder in Grammen 0,165 g.

Dieses Resultat ist nicht allzuweit entfernt von dem experimentellen Befunde bei den Versuchen, wobei Mononatriumurat mit Lösungen von Mononatriumphosphat geschüttelt wurde.

Den  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt wollen wir annähernd aus der Acidität und dem Harnsäuregehalt berechnen. Die Acidität  $p_H^+ = 6,52$  gibt uns zunächst die Menge  $\text{Na}_2\text{O}$ , die als Phosphat anwesend sein muß. Die Figur 2 gibt an, daß pro Liter 328 ccm NaOH 0,1131 norm. bei einem  $p_H^+ = 6,52$  benötigt sind. Das gibt pro Liter etwa 0,0372 Äquivalente NaOH, also 0,0186 Mole-

küle  $\text{Na}_2\text{O}$ . Daneben ist Natriumurat gelöst. Nehmen wir an, daß neben Natriumurat nur nicht dissoziierte Harnsäure gelöst ist, dann ist also  $9,806 \times 10^{-4} - 1,363 \times 10^{-4} = 8,443 \times 10^{-4}$  die Anzahl Na-Atome pro Liter, als Urat gelöst, also  $4,222 \times 10^{-4}$   $\text{Na}_2\text{O}$ -Moleküle. Zusammen 0,0190  $\text{Na}_2\text{O}$ -Moleküle pro Liter. Die Gleichgewichtslösung wäre also gegeben durch folgende Zusammensetzung:

$\text{Na}_2\text{O}$	0,0190 Moleküle	
Harnsäure	0,00098	»
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,0146	» ( $\text{P}_2\text{O}_5$ -Gehalt pro Liter 2,076 g)
$\text{H}_2\text{O}$	55,55	»

Also auf eine Gesamtsumme von 100000 Molekeln: 34,2 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,76 Mol. Harnsäure und 26,3 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Für die Löslichkeit der Harnsäure in die reine Phosphorsäurelösung finden wir:

Löslichkeit des nicht dissoziierten Teiles immer  $1,363 \times 10^{-4}$  Mol., Harnsäureionenkonzentration in der Lösung (mit einer Wasserstoffionenkonzentration  $10^{-2}$ )  $2,05 \times 10^{-8}$  also zu vernachlässigen. Auf eine Gesamtsumme von 100000 Molekeln 0,245 Molekeln Harnsäure.

Folgende Tabelle gibt die Zusammensetzungen der Endlösungen der obigen Versuche. Die Rechnung ist so durchgeführt, daß zuerst aus der Acidität ( $\text{p}_\text{H}^+$ ) die Menge  $\text{Na}_2\text{O}$ , die an Phosphorsäure gebunden ist, berechnet ist, mit Hilfe der Figur 2, die die Acidität ( $\text{p}_\text{H}^+$ ) von Phosphorsäurelösungen mit immer derselben  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Konzentration (2,076 g pro Liter) und mit zunehmender NaOH-Zugabe gibt. Dann wurde aus dem Harnsäuregehalt berechnet, wie viel  $\text{Na}_2\text{O}$  als Natriumurat gelöst sein muß, unter der Annahme, daß die Harnsäure als Mononatriumurat gelöst ist bei den hier in Betracht kommenden Aciditäten.<sup>1)</sup> Wenn die Lösung zugleich an Harnsäure gesättigt ist, so haben wir von dem Harnsäuregehalt die Löslichkeit der nicht disso-

<sup>1)</sup> Wir können im Allgemeinen von Acidität einer Lösung reden, auch wenn sie nach dem gewöhnlichen Sprachgebrauch alkalisch genannt wird, wird doch die Wasserstoffionenkonzentration immer als Maß für die Reaktion verwendet werden können. Siehe die Fußnote auf S. 346.

zierten Harnsäure abgezogen ( $1,36 \times 10^{-4}$  Mol. Harnsäure pro Liter). Weiter haben wir angenommen, daß 1 l der Lösungen immer noch 1000 g Wasser enthält, was zwar nicht genau der Fall sein wird, aber womit sicherlich kein zu großer Fehler gemacht wird.<sup>1)</sup> Wenn als Bodenkörper nur Harnsäure zugegen war, enthielt die Lösung noch alles zugesetzte  $\text{Na}_2\text{O}$ , wir bringen es dann als Phosphat- $\text{Na}_2\text{O}$  in Rechnung.

Tabelle II.

Versuch Nr.	Acidität der End- lösung $\text{pH}^+$	Moleküle $\text{Na}_2\text{O}$ als Phosphat pro Liter	Mole- küle $\text{Na}_2\text{O}$ als Urat	Zusammensetzung der Endlösung in Molekeln auf eine Gesamtsumme von 100000 Molekeln			Feste Phasen
				$\text{Na}_2\text{O}$	Harn- säure	$\text{P}_2\text{O}_5$	
1	4,68	0,0146	—	26,27	1,73	26,28	Harnsäure
2	5,34	0,0150	—	26,97	2,12	26,28	
3	6,36	0,0171	—	30,80	4,45	26,28	
4	6,58	0,0193	—	34,64	4,04	26,27	
5	6,94	0,0235	—	42,35	9,94	26,27	
6	6,99	0,0229	0,0013	43,53	4,86	26,27	Mononatriumurat
7	6,94	0,0221	0,0020	43,26	7,41	26,27	Mononatriumurat + Harnsäure
8	6,10	0,0165	0,0006	30,60	2,26	26,28	desgl.
9	—	0,0146	—	26,22	0,12	26,28	Harnsäure
10	5,97	0,0161	0,0006	29,88	2,23	26,28	Harnsäure + Mononatriumurat
11	7,30	0,0291	—	52,41	14,29	26,26	Harnsäure
12	6,59	0,0204	—	36,61	3,42	26,27	
13	11,74	0,0383	0,0018	72,11	6,47	26,26	Mononatriumurat

Die molekulare Phosphorsäurekonzentration ist genügend konstant. Wir können nun die Resultate in ein Diagramm eintragen. Dieses Diagramm ist dann wesentlich ein Querschnitt des Tetraeders, mittels dessen das quaternäre System Harnsäure, Natriumoxyd, Phosphorsäureanhydrid und Wasser gra-

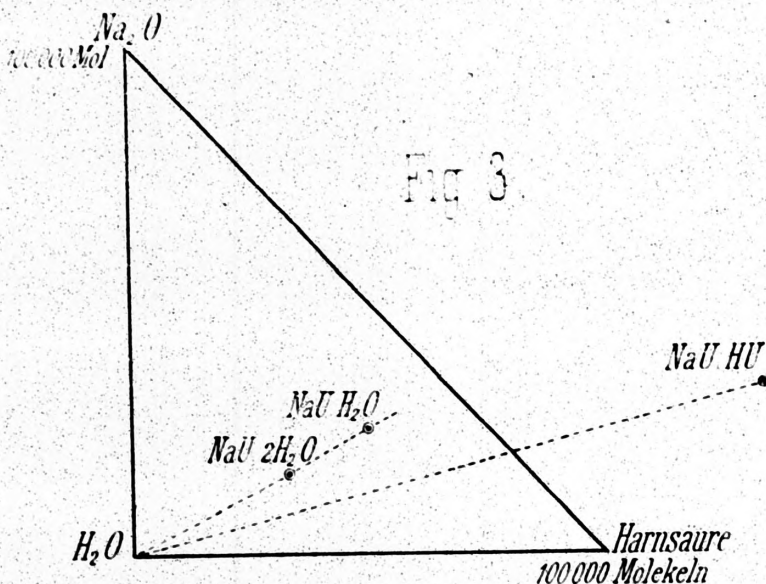
<sup>1)</sup> Wir haben dies getan, weil die Analysen immer auf Volumina bezogen waren. Die spezifischen Gewichte der Lösungen wurden aber für diese Versuchsreihe nicht bestimmt.



phisch dargestellt werden kann. Der Querschnitt ist also für eine (konstante)  $P_2O_5$ -Konzentration von 26,27 Molekeln auf 10000 Mol. angebracht.

Wir haben nun ein gradwinkliges Tetraeder mit gradwinkliger Basis und zu einander senkrechten und gleichlangen Rechteckseiten angenommen. Senkrecht auf die Basis wird die Phosphorsäurekonzentration gemessen. Weiter werden die Konzentrationen der Komponenten Harnsäure und Natriumoxyd durch die Längen der Senkrechten auf die 2 vertikalen Seitenflächen des Tetraeders gemessen und das Tetraeder ist so gewählt, daß die Summe dieser 3 Senkrechten vermehrt um die Länge der Verlängerung einer derselben bis an die dem geraden Raumwinkel des Tetraeders gegenüberliegende Fläche, welche also gleich der Länge jeder der 3 den geraden Raumwinkel bildenden Kanten, immer 100000 Einheiten ist. Ein mit der Basis paralleler Querschnitt ist also immer ein gradwinkliges Dreieck.

Für unseren Zweck können wir nun die Projektion der Punkte, die die Zusammensetzungen der Lösungen angeben, auf den Bases verzeichnen. In Figur 3 ist diese Basis an-

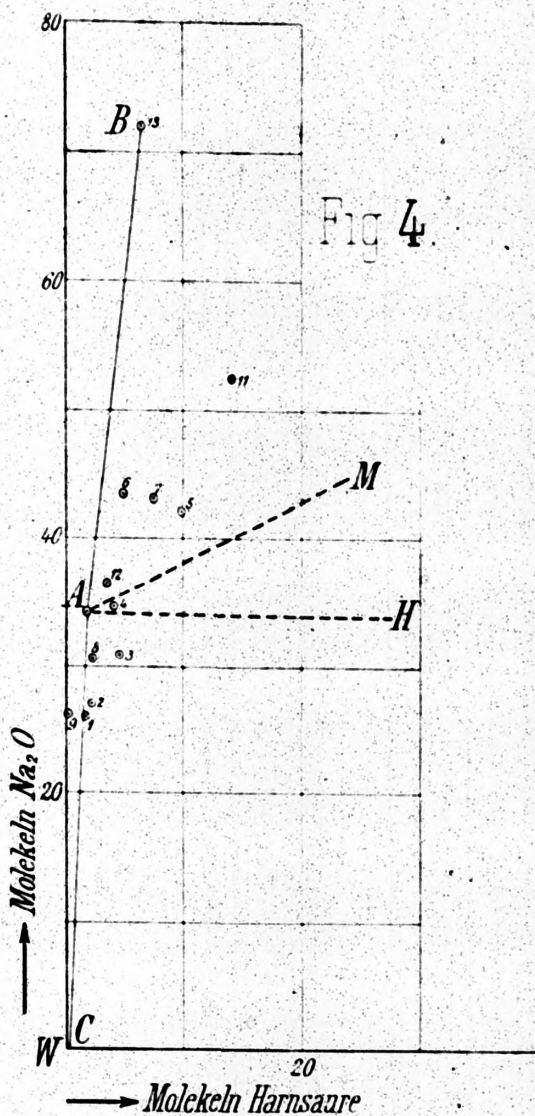


gegeben mit den 3 Eckpunkten Wasser, Natriumoxyd und Harnsäure. Auf der Seite  $H_2O$ —Harnsäure werden Mischungen von Wasser mit Harnsäure, auf der Seite  $Na_2O$ —Harnsäure Mischungen von Harnsäure und Natriumoxyd gegeben.

Die Zusammensetzungen der Urate  $NaU \cdot H_2O$  und  $NaU \cdot 2H_2O$

sowie des Quadriurats  $\text{NaU} \cdot \text{HU}$  (unter der Annahme, daß dieses wasserfrei ist) sind in der Figur angegeben. Die Zusammensetzung von  $\text{NaU} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ist 50000 Molekeln HU (Harnsäure), 25000  $\text{Na}_2\text{O}$  und 25000  $\text{H}_2\text{O}$ ; diejenige von  $\text{NaU} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 33333 Molekeln HU, 16666  $\text{Na}_2\text{O}$  und 49998  $\text{H}_2\text{O}$ . Die Zusammensetzung des Quadriurats fällt außerhalb des Dreiecks, sie ist 33333 Molekeln  $\text{Na}_2\text{O}$ , 133333 HU und 33333  $\text{H}_2\text{O}$ .

Die in Betracht kommenden Isothermen liegen dem Wasserpunkte sehr nahe. Deshalb ist in Figur 4 nur der für uns wichtige, sehr kleine Teil des Dreiecks nahe dem Wasserpunkte W verzeichnet. Dabei ist A die Zusammensetzung<sup>1)</sup> der mit Harnsäure und Natriumurat ( $\text{NaU} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) gleichzeitig im Gleichgewicht sich befindenden Lösung. C ist die Löslichkeit der Harnsäure in der reinen Phosphorsäurelösung. Die Kurve CA ist also die Harnsäurelöslichkeitskurve; eigentlich also die Projektion der Schnittlinie der Harnsäurelöslichkeitsfläche<sup>2)</sup> mit der Horizontalfläche für unsere



<sup>1)</sup> Also wesentlich die Projektion des Räumepunktes, der die Zusammensetzung angibt.

<sup>2)</sup> Denn die Zusammensetzungen der mit Harnsäure in Gleichgewicht sich befindenden Lösungen bilden zusammen eine Fläche, wir haben nämlich 4 Komponenten, Temperatur und Druck konstant gegeben ( $18^\circ$  und Atmosphärendruck) und zwei Phasen (Lösung und Harnsäure), also noch zwei Grade von Freiheit.

konstante gegebene  $P_2O_5$ -Konzentration. B gibt die Zusammensetzung einer Lösung, mit Mononatriumurat in Gleichgewicht (Versuch 13). Die Kurve AB ist also die Projektion der Schnittlinie der Mononatriumuratlöslichkeitsfläche mit der der Basis parallelen für unsere spezielle  $P_2O_5$ -Konzentration angebrachten Ebene. Das Feld HAC enthält an Harnsäure übersättigte Lösungen oder Mischungen von Harnsäure mit einer Lösung der Kurve CA; beim Ausfallen der Harnsäure entfernt die Zusammensetzung der Lösung sich von dem Harnsäureeckpunkt d. h. nahezu horizontal.

Das Feld MAH stellt alle an Harnsäure sowie an Mononatriumurat übersättigte Lösungen dar, bei Erreichung des Gleichgewichts kommt man zum Schluß immer in A; dabei scheiden sich sowohl Harnsäure wie Mononatriumurat aus.

Das Feld BAM enthält an Mononatriumurat übersättigte Lösungen. Beim Ausfallen dieses Salzes entfernt die Zusammensetzung der Lösung sich vom Punkte, der die Zusammensetzung von  $NaU \cdot H_2O$  darstellt, also nahezu parallel MA.

Links von den Linien CAB liegen ungesättigte Lösungen.

Die Löslichkeitskurve des Quadriurats wird wahrscheinlich rechts von CAB liegen, weil die Löslichkeit dieses instabilen Salzes wohl größer als die des stabilen sein wird. Rechts von dieser nicht bekannten Kurve liegen an Quadriurat übersättigte Lösungen, die beim Absetzen des Quadriurats sich vom Punkte  $NaU \cdot HU$  entfernen bis zur Erreichung der Löslichkeitskurve. Beim definitiven Gleichgewicht kommt man jedoch wieder auf die Löslichkeitskurve der Harnsäure oder des Mononatriumurats aus. Die Linie AB muß bei ihrer Fortsetzung auf die Löslichkeitskurve des Dinatriums stoßen; der Schnittpunkt gibt wieder eine nonvariante Lösung, diesmal in Gleichgewicht mit Mono- und Dinatriumurat. Diese Lösung liegt aber im stark alkalischen Gebiete. Biologisch ist sie ohne Bedeutung und wir haben, weil die Untersuchung hier auch besondere Schwierigkeiten darbietet, diese hier nicht weiter verfolgt.

Wenn die Sache sich also wie in der etwas schematischen Darstellung angegeben ist, verhält, so würde bei der genauen Bestimmung der Kurven CA und AB von jeder Lösung mit der



gleichen Phosphorsäurekonzentration und bei derselben Temperatur (18°) und demselben Druck (Atmosphärendruck), was sich aus derselben absetzen muß und wieviel, sich voraussagen lassen. Leider ist uns diese genaue Bestimmung nicht gelungen und es fragt sich nun, welche Ursachen dafür anzugeben seien.

Auf die äußerst langsame Gleichgewichtseinstellung und andererseits auf die möglichen Zersetzungen ist schon oben hingewiesen und wir glauben darin die Ursache für die Unregelmäßigkeit der Ergebnisse suchen zu müssen. Zwar könnte es sein, daß es verschiedene Löslichkeitslinien gäbe für verschiedene Mononatriumurate, z. B. verschiedene Hydrate oder Isomeren. Bei kurzer Schütteldauer hat man sicher mit der Lactam- und Lactimform zu rechnen. Bei längerer Schüttelzeit ist aber nicht einzusehen, warum beim Zusammenbringen von  $\text{NaU} \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  einerseits und von HU mit einer Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (wie in den Versuchen) andererseits zum Schluß verschiedene Arten von Mononatriumurat als Bodenkörper vorhanden sein sollten, umsomehr, weil die beiden Lösungen zum Schluß zwar einen erheblichen Unterschied an Harnsäurekonzentration aufweisen, aber immer sehr verdünnt und im übrigen, was Acidität, Phosphorsäuregehalt, Natriumgehalt betrifft, doch gleich oder sehr ähnlich sind.

In dieser Hinsicht ist merkwürdig, daß die Versuche, wobei Mononatriumurat mit Lösungen von  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  zusammengebracht wird, erstens dem oben berechneten Werte sich weit aus am besten anschließen, sodann aber, daß hier der Einfluß der Schüttelzeit nur sehr gering ist. Bei einer Versuchsdauer von 9 Tagen wurde 210,8 mg Harnsäure pro Liter und  $p_{\text{H}}^+ = 6,10$ , bei nur  $3 \times 24$  Stunden Schütteldauer wurde aber 208,0 mg Harnsäure und  $p_{\text{H}}^+ = 5,97$  gefunden, also nur geringe Unterschiede. Nehmen wir an, daß der richtige Wert für  $p_{\text{H}}^+$  6,03 sei, so finden wir für den Punkt A eine Harnsäurelöslichkeit von 0,0877 mg pro Liter. Wie dem auch sei, es scheint das Gleichgewicht von dieser Seite ziemlich schnell erreicht zu werden. Harnsäure ist in Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  zuerst stark löslich (1,3 g pro Liter in Versuch 11) und nur langsam nimmt die

Löslichkeit ab, hat also vielleicht nach 9 Tagen noch nicht ihren Endwert erreicht. Es kommt dabei nur sehr langsam zur Abscheidung des Mononatriumurats. Wenn der Lauf der Kurven in CA und AB in-Figur 4 richtig wäre, so hätte die Lösung 11, welche neben Harnsäure nicht bestehen kann, zuerst Natriumurat abscheiden sollen (wobei ihre Zusammensetzung parallel MA verschiebt), bis die Kurve BA erreicht wäre, sodann hätte sie  $\text{Na}_2\text{O}$  an die ungelöste Harnsäure abgeben und diese in Mononatriumurat umwandeln müssen, wobei ihre Zusammensetzung der Kurve BA entlang sich verschieben muß. Falls Harnsäure in genügender Menge vorhanden wäre, hätte zum Schluß die Gleichgewichtslösung A erreicht werden müssen, welche mit Harnsäure und Mononatriumurat zugleich in Gleichgewicht sein kann. In der Figur findet man die meisten der Punkte, die die Zusammensetzungen der Endlösungen darstellen. Versuch I fällt gerade auf die Harnsäurelöslichkeitskurve. Alle anderen jedoch fallen sehr unregelmäßig aus. Wenn die theoretisch konstruierten Kurven CA und AB richtig wären, so wären die Lösungen 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11 und 12 alle übersättigt an Harnsäure oder Mononatriumurat und müßte sich eine von diesen oder beide absetzen, bis die Zusammensetzung der Lösungen sich (parallel HA) bis auf die Kurve CA oder (parallel MA bis auf die Kurve BA) geändert hätte. Zudem können diese letzten Lösungen dann nicht neben Harnsäure bestehen, diese sollte sich also zuerst in Mononatriumurat umsetzen, und so kann, wie oben bei Versuch 11 gesagt, zuletzt die nonvariante Lösung A überbleiben.

In Versuch 6 war die Harnsäure auch tatsächlich in Mononatriumurat umgewandelt; hier hätte sich also nur noch etwas Urat absetzen müssen.

Auch aus der unregelmäßigen Lage der Punkte sieht man leicht ein, daß Gleichgewicht sicher nicht erreicht ist. Bei Versuch 11 wurde noch konstatiert, daß nach Filtration sich Urat absetzte. Die größten Verzögerungen scheinen also aufzutreten, wenn eine etwas alkalische Lösung mit Harnsäure versetzt wird, wobei zuerst eine große Menge gelöst wird, sodann aber nur sehr langsam als Urat wieder zum Vorschein kommt.

während dann das Endgleichgewicht nicht erreicht werden kann, ohne daß störende Zersetzungen eintreten.

Versuch 1 kommt wohl zufällig auf die Kurve CA. In Versuch 9 dagegen wäre eine nicht gesättigte Lösung entstanden.

Man sieht, wie schwierig dieses Harnsäure-Natriumoxyd-Phosphorsäure-Wassersystem sich vom Standpunkt der heterogenen Gleichgewichtslehre endgültig deuten läßt. Jedoch glauben wir, daß die Figur 4 doch eine, sei es auch annähernde, Übersicht der Sachlage gibt.

Das Diagramm gilt nur für die genannte Phosphorsäurekonzentration. Ändert sich diese, so werden die Kurven CA und AB verschoben. Nun schwankt der Phosphorsäuregehalt zwischen ziemlich weiten Grenzen im Harn, aber bleibt doch immer in derselben Ordnung, sodaß die Kurven, weil der gewählte Phosphorsäuregehalt einen Mittelwert darstellt, auch die mittleren Verhältnisse darstellen (jedoch haben die im Harn anwesenden Salze wie Natriumchlorid auch einen Einfluß auf die Löslichkeitsverhältnisse, dazu kommt vielleicht in vielen Fällen noch ein Einfluß von kolloidalen Bestandteilen).

### Löslichkeitsversuche im System Harnsäure-Natriumoxyd-Wasser.

Zur weiteren Untersuchung über das Auftreten und den Existenzgrenzen von Harnsäure und den Uraten haben wir eine Reihe von Löslichkeitsversuchen im System Harnsäure-Natriumoxyd-Wasser, also ohne Phosphorsäure, ausgeführt.

Dazu wurde wieder die von Kahlbaum bezogene Harnsäure verwendet. Als Natriumhydroxydlösung wurde eine 0,8804 normale Lösung von Mercks Natriumhydroxyd pro Analyse natrio in kohlesäurefreiem Leitfähigkeitswasser verwendet.

Schon bei den Vorversuchen zeigte sich auch hier, daß die alkalischen Lösungen verhältnismäßig große Mengen Harnsäure zu lösen vermögen und daß die Lösungen nur langsam das Endgleichgewicht erreichen. Alle Versuche wurden wieder bei 18° ausgeführt und es wurde im Mittel 14 Tage im Thermostaten geschüttelt.



Es wurden gewogene Mengen Harnsäure mit gewogenen Wassermengen, sodann mit gemessenen Natronlaugemengen versetzt, die Flaschen mit Gummistöpseln und Gummikappen verschlossen. Nach Ablauf der Schüttelzeit wurde mit dem schon beschriebenen Apparate im Thermostaten filtriert und im Filtrate die Harnsäure nach Kjeldahl bestimmt; das Natriumoxyd wurde meistens in der Weise bestimmt, daß die Lösung mit konzentrierter Salzsäure versetzt wurde: nach 24 Stunden wurde von der Harnsäure abfiltriert, diese bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen, das Filtrat zur Trockene eingengt, bis zur beginnenden Rotglut erhitzt, nach Abkühlung mit einem Tropfen Salzsäure versetzt und noch einmal gelinde erhitzt. Es zeigte sich, daß der Verdampfungsrückstand der kleinen zugefügten Salzsäuremengen zu vernachlässigen war. Hier folgt die nähere Beschreibung der wichtigsten Versuche.

Versuch 1. 0,3922 g Harnsäure, 139,15 g Wasser und 0,883 ccm NaOH. Das spezifische Gewicht der Natronlauge war 1,039 bei Zimmertemperatur. In 0,883 ccm befinden sich  $0,883 \times 0,4402 \times 0,062$  g  $\text{Na}_2\text{O} = 0,0241$  g. Also ist der Wassergehalt  $0,883 \times 1,039 - 0,0241 = 0,8931$  g. Also zusammen 140,04 g Wasser. Die molekulare Zusammensetzung der Ausgangsmischung ist also auf eine Gesamtsumme von 100000, 5 Molekeln  $\text{Na}_2\text{O}$  und 30,0 Molekeln Harnsäure, daneben 99965 Molekeln Wasser.

Nach Ablauf der Schüttelzeit bestand die feste Phase nur aus Harnsäure. Die Analyse der Lösung ergab 0,9556 g Harnsäure pro 1000 g Lösung. (Zur Kjeldahlbestimmung wurden 34,175 g Lösung verwendet, zugefügt 8,11 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [ $n = 0,2923$ ], zurücktitriert 12,77 ccm NaOH [ $n = 0,1238$ ].) Weiter gaben 35,910 g Lösung 0,0116 g NaCl, also pro 1000 g 0,1713 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die molekulare Zusammensetzung der Endlösung ist also 10,25 Molekeln Harnsäure, 4,98 Molekeln  $\text{Na}_2\text{O}$  und 99984,77 Molekeln Wasser.

Versuch 2. 0,3922 g Harnsäure, 139,31 g Wasser, 0,89 ccm NaOH. Also 0,3922 g Harnsäure, 0,02485 g  $\text{Na}_2\text{O}$  und 140,21 g  $\text{H}_2\text{O}$  oder in Molekeln 30 Mol. Harnsäure, 5 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  und 99965 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: 35,005 g, 10 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 17,08 ccm NaOH, pro 1000 g 0,95016 g Harnsäure. 32,990 g gaben 0,0105 g NaCl, pro 1000 g 0,1688 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Also 10,19 Mol. Harnsäure, 4,906 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$  und 99984,9 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Feste Phase nur Harnsäure.

Versuch 3. 0,9835 g Harnsäure, 134,157 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,66 ccm NaOH-Lösung, also 135,84 g  $\text{H}_2\text{O}$  und in Molekeln 77,5 Mol. Harnsäure und 9,67 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 33,41 g Lösung, 20,33 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 36,74 ccm NaOH, 1,706 g Harnsäure pro 1000 g Lösung. Na-Bestimmung: 32,135 g Lösung, 0,0266 g NaCl, pro 1000 g Lösung 0,439 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . In Molekeln 18,3 Mol. Harnsäure und 12,76 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase nur Harnsäure.

Versuch 4. 0,5230 g Harnsäure, 138,24 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 1,77 ccm NaOH-Lösung, also zusammen 140,03 g Wasser: in Molekeln 39,97 Mol. Harnsäure, 10,01 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 35,096 g Lösung, 18,07 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30,09 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,826 g Harnsäure; Na-Bestimmung: 33,160 g Lösung gaben 0,0280 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pro 1000 g Lösung 0,3687 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . In Molekeln 19,6 Mol. Harnsäure und 10,73 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase nur Harnsäure.

Versuch 5. 0,6537 g Harnsäure, 137,32 g Wasser, 2,64 ccm NaOH-Lösung, also zusammen 139,99 g Wasser. Auf eine Gesamtsumme von 100000 Molekeln 49,97 Mol. Harnsäure und 14,93 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phasen: Harnsäure und feine Nadeln.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 34,818 g Lösung, 15,02 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 24,49 ccm NaOH, 1,608 g Harnsäure pro 1000 g Lösung. Natriumbestimmung: 30,610 g Lösung gaben 0,0166 g NaCl. In Molekeln 17,25 Mol. Harnsäure und 8,36 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Versuch 6. 0,6537 g Harnsäure, 136,411 g Wasser, 3,54 ccm Natronlauge, zusammen 139,99 g Wasser, in Molekeln: 49,97 Mol. Harnsäure und 20,02 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 35,435 g Lösung, 9,98 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 15,69 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,137 g Harnsäure. Natriumbestimmung: 32,455 g Lösung gaben 0,0146 g NaCl, pro 1000 g 0,2385 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Also in Molekeln 12,17 Mol. Harnsäure und 6,93 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phasen: ein wenig Harnsäure, aber hauptsächlich feine Nadeln.

Versuch 7. 0,6537 g Harnsäure, 135,636 g Wasser, 4,42 ccm NaOH, also zusammen 140,11 g Wasser. Molekulare Zusammensetzung: 49,93 Mol. Harnsäure und 24,98 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 33,953 g Lösung, 15,08 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 30,88 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,6873 g Harnsäure. Natriumbestimmung: 38,433 g Lösung gaben 0,0142 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pro 1000 g Lösung 0,1614 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Also 7,37 Mol. Harnsäure und 4,69 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: nur feine Nadeln.

Versuch 8. 0,6537 g Harnsäure, 133,72 g Wasser, 6,18 ccm NaOH-Lösung, zusammen 139,97 g Wasser. Also 49,98 Mol. Harnsäure und 34,96 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: 35,44 g Lösung, 8,47 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 11,40 ccm NaOH, also pro 1000 g Lösung 1,247 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 33,353 g Lösung gaben 0,0352 g NaCl oder 0,5598 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 13,37 Mol. Harnsäure und 16,27 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 9. 1,6898 g Harnsäure, 149,40 g Wasser, 8,55 ccm Natronlauge, zusammen 158,05 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 114,3 Mol. Harnsäure und 42,81 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 31,965 g Lösung, 19,98 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 39,77 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,152 g Harnsäure. Natriumbestimmung: 34,565 g gaben 0,0197 g NaCl oder 0,3022 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 12,36 Mol. Harnsäure und 8,78 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phasen: Harnsäure, kleine Kugeln mit anscheinend radiärer Struktur, wenig feine Nadeln.

Versuch 10. 2,2210 g Harnsäure, 146,864 g Wasser, 18,76 ccm Natronlauge, also zusammen 165,83 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 143,1 Mol. Harnsäure und 89,44 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 32,995 g Lösung, 20,04 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 35,28 ccm NaOH, pro 1000 g 1,853 g Harnsäure. Natriumbestimmung: 41,155 g Lösung gaben 0,0803 g NaCl, also 1,035 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 19,89 Mol. Harnsäure und 30,11 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 11. 2,4230 g Harnsäure, 137,227 g Wasser und 24,58 ccm Natronlauge, also zusammen 162,09 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 159,6 Mol. Harnsäure und 119,9 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 31,860 g Lösung, 20,14 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 27,58 ccm NaOH, auf 1000 g Lösung 3,273 g Harnsäure. Natriumbestimmung: 40,495 g gaben 0,1540 g NaCl oder 2,016 g  $\text{Na}_2\text{O}$  auf 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 35,21 Mol. Harnsäure und 58,79 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 12. 2,3616 g Harnsäure, 129,203 g Wasser, 26,60 ccm Natronlauge, also zusammen 156,10 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 161,6 Mol. Harnsäure und 134,6 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 32,610 g Lösung, 25,06 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 34,03 ccm NaOH-Lösung, also pro 1000 g Lösung 3,965 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 26,110 g Lösung gaben 0,1341 g NaCl oder 2,723 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 42,70 Mol. Harnsäure und 79,50 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 13. 1,438 g Harnsäure, 105,332 g Wasser, 35,39 ccm Natronlauge, also zusammen 141,13 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 108,7 Mol. Harnsäure und 198,1 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Nach 14 Tagen hatte sich aus der klaren Anfangslösung noch nichts abgesetzt. Wenn also die Übersättigung an Mononatriumurat nicht zu stark ist, sieht man auch wieder an diesem Beispiel, wie leicht die Ausfällung ganz und gar ausbleibt.

Versuch 14. 2,5208 g Harnsäure, 125,189 g Wasser, 39,76 ccm Natronlauge, also zusammen 165,42 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 162,7 Mol. Harnsäure und 189,8 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 28,94 g Lösung,



25,08 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 24,40 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 6,221 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 27,935 g Lösung gaben 0,2605 g NaCl oder 4,944 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 67,23 Mol. Harnsäure und 144,8 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 15. 2,2880 g Harnsäure, 97,87 g Wasser, 44,18 ccm NaOH-Lösung, also zusammen 142,56 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 171,2 Mol. Harnsäure und 244,5 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 31,940 g-Lösung, 36,85 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 21,97 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 10,560 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 36,235 g Lösung gaben 0,5031 g NaCl oder 7,361 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 114,8 Mol. Harnsäure und 217,4 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 16. 2,4840 g Harnsäure, 85,89 g Wasser, 53,01 ccm Natronlauge, also zusammen 139,51 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 189,7 Mol. Harnsäure und 299,6 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 34,008 g Lösung, 39,24 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 29,26 ccm NaOH-Lösung, pro 1000 g Lösung 9,658 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 34,288 g Lösung gaben 0,5690 g NaCl oder 8,800 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 105,0 Mol. Harnsäure und 259,3 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 17. 2,942 g Harnsäure, 76,59 g Wasser, 61,84 ccm NaOH, also zusammen 139,15 g Wasser. Auf 100000 Molekeln 225,1 Mol. Harnsäure und 350,2 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 30,638 g Lösung, 34,97 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 24,30 ccm NaOH, auf 1000 g Lösung 9,856 g Harnsäure. Natriumoxydbestimmung: 36,388 g Lösung gaben 0,6802 g NaCl oder 9,910 g  $\text{Na}_2\text{O}$  pro 1000 g Lösung. Auf 100000 Molekeln 107,2 Mol. Harnsäure und 292,4 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Feste Phase: Nadeln.

Folgende Tabelle III gibt eine Übersicht über die molekularen Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und der erhaltenen flüssigen Phasen. Diese Zusammensetzungen sind also so angegeben, daß die Summe der Molekeln Harnsäure, Natriumoxyd und Wasser immer 100000 beträgt. Die Anzahl der Wassermolekeln ist nicht angegeben.

Die feste Phase, aus feinen Nadeln bestehend, muß wesentlich Mononatriumurat sein. Eine Eigentümlichkeit war, daß diese Nadeln oft zu kugeligen oder klumpigen Massen vereinigt waren. Die kleinen Kugeln von Versuch 9 bestanden vielleicht aus dem zweiten von Baumgarten<sup>1)</sup> gefundenen Hydrat. Bei diesen Versuchen war kein Quadriurat aufgetreten, mit Wasser

<sup>1)</sup> Siehe Einleitung, S. 334.

wurde nirgendwo Harnsäurekryställchenbildung beobachtet. Bei den 4 ersten Versuchen war nur Harnsäure als Bodenkörper anwesend.

Tabelle III  
der Löslichkeitsversuche im System Harnsäure-Natriumoxyd-Wasser.

Ver- such Nr.	Ausgangs- mischungen. Auf eine Gesamt- summe von 100000 Molekeln		Erhaltene flüssige Phasen. Auf eine Gesamt- summe von 100000 Molekeln		Feste Phasen
	Molekeln Harnsäure	Molekeln Natrium- oxyd	Molekeln Harnsäure	Molekeln Natrium- oxyd	
1	30,0	5,0	10,25	4,98	Harnsäure
2	30,0	5,0	10,19	4,91	"
3	77,5	9,67	18,30	12,76	"
4	39,97	10,01	19,60	10,73	"
5	49,97	14,93	17,25	8,36	Harnsäure und Mono- natriumurat
6	49,97	20,02	12,17	6,93	sehr wenig Harnsäure, viel Mononatriumurat
7	49,93	24,98	7,37	4,69	Mononatriumurat
8	49,98	34,96	13,37	16,27	"
9	114,30	42,81	12,36	8,78	Harnsäure u. kleine Ku- geln mit Radiärstruktur, wenig feine Nadeln
10	143,10	89,44	19,89	30,11	Mononatriumurat
11	159,60	119,90	35,21	58,79	"
12	161,60	134,60	42,70	79,50	"
13	108,70	198,10	108,70	198,10	—
14	162,70	189,80	67,23	144,80	Mononatriumurat
15	171,20	244,50	114,80	217,40	"
16	189,70	299,60	105,00	259,30	"
17	225,10	350,20	107,20	292,40	"

Die Resultate sind sodann graphisch in Figur 5 und 6 eingetragen. Wir haben zu diesem Zweck wieder gradwinklige Dreiecke verwendet, die Seiten am geraden Winkel sind 100000

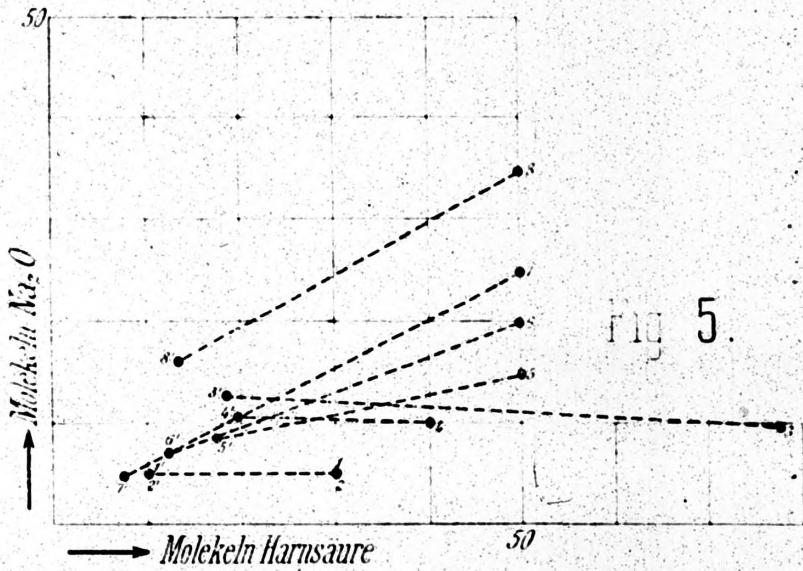


Fig 5.

Einheiten lang. Der Harnsäuregehalt wird auf der horizontalen Seite des geraden Winkels, der Natriumoxydgehalt auf der vertikalen abgemessen.

Den Wassergehalt findet man durch Verlängerung bis an die Hypotenuse der horizontalen oder vertikalen, durch den betreffenden Punkt gehenden Linie. In den Figuren ist nur der sehr nahe am Wasserpunkte gelegene Teil angegeben. Um die Versuche mit niedrigem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt deutlicher ans Licht treten zu lassen, sind diese in Figur 5 etwas größer angegeben. Die Endlösungen sind mit gestrichelten Ziffern verzeichnet.

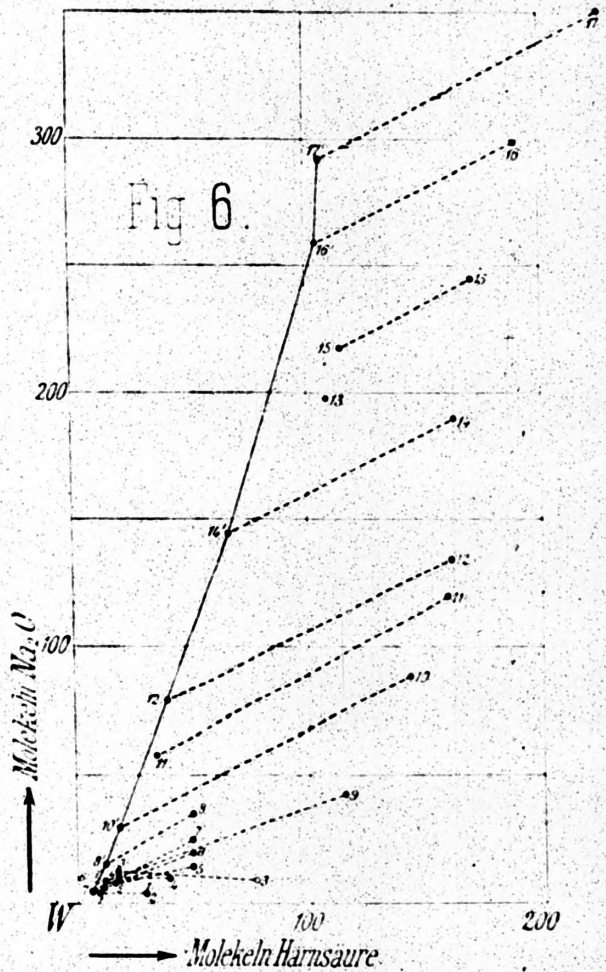


Fig 6.



Die Zusammensetzungen der Ausgangsmischungen und der Endlösungen sind durch gebrochene Linien verbunden. Die Richtung dieser Verbindungslinien gibt an, welche festen Phasen zur Abscheidung gekommen sind. Bei der verwendeten graphischen Darstellung wird sich beim Absetzen irgend einer Phase die Zusammensetzung von dem Punkte, der die Zusammensetzung dieser Phase angibt, entfernen.

Wenn Harnsäure zur Abscheidung kommt, wird sich also die Zusammensetzung der Lösung vom Eckpunkte, der Harnsäure darstellt, entfernen. Weil dieser Punkt in großer Entfernung liegt, wird die Verschiebung nahezu horizontal sein. Wir sehen denn auch in der Figur 5 eine solche horizontale Verschiebung bei den Versuchen 1 und 2. Bei 4 und etwas mehr in 3 neigen die Linien etwas zur Abszisse, was Analysenfehler zugeschrieben werden muß, die Natriumoxydbestimmungen mit diesen sehr kleinen Konzentrationen können leicht etwas zu hoch ausfallen. Jedenfalls sind die Abweichungen nur sehr klein.

Die mikroskopische Betrachtung der Bodenkörper gab bei Versuch 5 neben Harnsäure auch Mononatriumurat, bei Versuch 6 war die Harnsäure nahezu verschwunden. In der Figur sehen wir denn auch die Geraden 5—5' und 6—6' in zunehmendem Maße gegen die Abszissenachse neigen. Bei Versuch 7 ist in Übereinstimmung damit, daß der Bodenkörper nur aus Mononatriumurat bestand, die Verschiebung 7—7' parallel der Richtung  $\text{NaU} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$  in Figur 3.

Man kann aus der Verschiebung nicht über die Anzahl Krystallwassermoleküle schließen, weil alle Hydrate desselben Salzes auf derselben durch den Wasserpunkt gehenden Geraden liegen; aber sehr wahrscheinlich ist das hier auftretende Hydrat das mit einem Wassermolekül.

Bei Versuch 9 war neben Urat noch etwas Harnsäure zugegen, man sieht auch in der Figur 6 die Richtung der Linie 9—9' etwas mehr in horizontaler Richtung, als mit dem Absetzen von nur Mononatriumurat übereinstimmt.

Die weiteren Versuche, wobei immer nur Urat sich abgesetzt hatte, geben alle parallele Verschiebungen, woraus sich

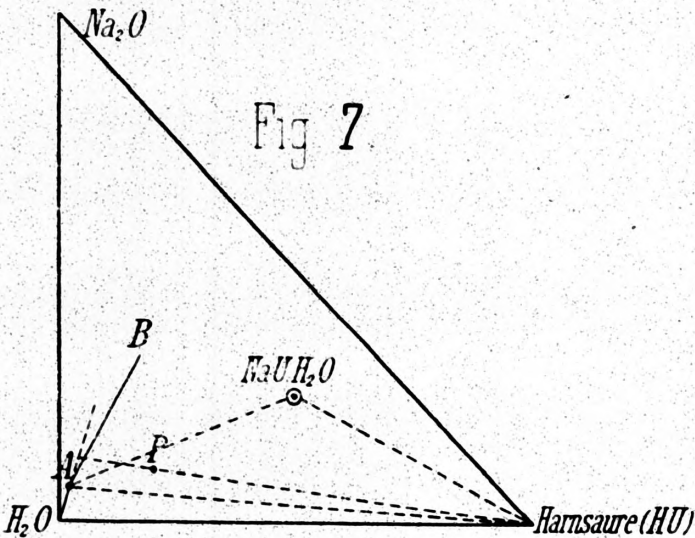
ergibt, daß bis an Versuch 17 der Bodenkörper nur Mononatriumurat war. Bei Versuch 17 war die Reaktion der Lösung natürlich stark alkalisch, wir haben denn auch die Versuche in dieser Richtung nicht weiter fortgesetzt, weil schon längst Lösungen von einer Alkalität, wie sie niemals im Organismus vorkommen, erhalten waren. Man würde bei Erhöhung des Natriumoxydgehalts wahrscheinlich bald auf die Löslichkeitskurve des Dinatriumurats stoßen.

Man sieht nun aber aus der Figur 6, daß die Verzögerungen im allgemeinen hier nicht zu groß sind: Versuch 13 hat zwar keine Bildung von Mononatriumurat gegeben, was sicher der Fall hätte sein müssen. Auch in Versuch 15 ist, wie man leicht in der Figur sieht, kein Gleichgewicht erreicht, obgleich wohl der größte Teil des Urats sich abgesetzt hat. Im übrigen ist aber ein Stück der Löslichkeitskurve des Mononatriumurats anscheinend ziemlich genau bestimmt<sup>1)</sup> und man sieht, daß diese Kurve sich bis zu sehr kleinen Natriumoxydgehalten ausdehnt. Zum Schluß muß sie sich an die Harnsäurelöslichkeitskurve anschließen, welche aber äußerst klein ist. Diese letztere endet in der Dreieckseite  $H_2O - HU$  in dem Löslichkeitspunkt der Harnsäure in reinem Wasser. Weil nach His und Paul eine Grammolekel Harnsäure sich in 6640 l Wasser löst, so ist, auf 100000 Molekeln berechnet, diese Löslichkeit 0,271 Molekel Harnsäure.

Wenn wir die Figur 7 betrachten, so sehen wir, daß, falls  $H_2O - A$  die Harnsäurelöslichkeitskurve schematisch darstellt, Punkte in dem Dreieck  $A - H_2O - HU$  entweder Mischungen von Harnsäure und Lösungen der Kurve  $H_2O - A$ , oder an Harnsäure übersättigte Lösungen darstellen. Punkte im Dreieck  $A - NaU \cdot H_2O - HU$  dagegen stellen entweder Mischungen aus Harnsäure, Mononatriumurat und Lösung A, oder an Harnsäure und Mononatriumurat beide übersättigte Lösungen dar. Es ist aber leicht einzusehen, daß es hier bei

<sup>1)</sup> Es ist allerdings nicht unwahrscheinlich, daß alle Harnsäuregehalte zu hoch gefunden seien, haben wir doch die Löslichkeit der Harnsäure in Dinatriumphosphat auch immer viel höher als die von Mononatriumurat in Mononatriumphosphat gefunden.

Verzögerungen zum Absetzen von Harnsäure allein kommen kann. Eine Lösung P z. B. wird zuerst Harnsäure absetzen, weil diese etwa schon zugegen war, dabei entfernt sich die Zusammensetzung vom Punkte HU, bleibt das Absetzen von Mononatriumurat aus, so wird zum Schluß die Verlängerung der Harnsäurelöslichkeitskurve  $H_2O - A$  erreicht. Diese Lösung ist dann neben Harnsäure eigentlich nicht existenzfähig, letztere muß in Urat umgewandelt werden, wobei Harnsäure in Lösung geht und die Kurve AB oder der Punkt A erreicht wird. Ist die Entfernung von A aber nicht zu groß, so scheint leicht die Umwandlung in Urat auszubleiben.



Bei den Versuchen 1 und 2 vielleicht, aber sicher bei Versuch 3 ist das Absetzen von Mononatriumurat ausgeblieben, obgleich es hätte stattfinden müssen. Bei Versuch 5 haben beide Bodenkörper sich abgesetzt, jedoch ist hier sicher nicht das Endgleichgewicht erreicht, auch nicht ganz bei 6 und 9. Es schien also ziemlich aussichtslos, die mit Harnsäure und Mononatriumurat gleichzeitig sich in Gleichgewicht befindende Lösung einigermaßen genau zu bestimmen, zumal weil bei längerer Schütteldauer sich die Zersetzung besonders bei diesen kleinen Harnsäuregehalten merklich macht. Wir könnten auch hier diese Lösung wieder annähernd berechnen.

Jedenfalls ist auch hier keine Löslichkeitskurve für das



Quadriurat aufgetreten, und ist diese also nicht stabil. Weil Mononatriumurat in Wasser ohne Zersetzung löslich ist, wird man vom Punkte  $H_2O$  in der Richtung  $NaU \cdot H_2O$  gehend zuerst auf die Kurve  $AB$  stoßen und nicht das Gebiet  $H_2O - A - HU$  durchwandern, weil, wenn dies der Fall wäre, Zersetzung des Urats in Lösung und Harnsäure stattfinden müßte. In der schematischen Figur 7 ist dies nicht der Fall. Wenn aber das Harnsäuregebiet  $A - H_2O - HU$  äußerst klein ist, und das ist es gewiß, könnte es wohl sein, daß dann, weil die Gerade  $A - NaU \cdot H_2O$  fast identisch mit  $H_2O - NaU \cdot H_2O$  ist, die äußerst geringe Harnsäureabscheidung niemals zustande kommt. Man könnte nun versuchen, den Punkt  $A$  zu bestimmen durch Zusammenbringen von Mononatriumurat, Harnsäure und Wasser. Es hat sich aber gezeigt, daß selbst bei Gegenwart der Bodenkörper, welche zur Abscheidung kommen müssen, doch noch Gleichgewicht langsam eintritt. Siehe z. B. Versuch 15. Wir haben denn auch diese Sache nicht weiter verfolgt.

#### Versuche mit Di- und Trinatriumphosphat.

Vor der Beschreibung der Versuche mit Kaliumurat wollen wir erst noch etwas über Löslichkeitsversuche von Harnsäure in Lösungen von Natriumphosphaten verschiedener Konzentration mitteilen. Obwohl es keineswegs unsere Aufgabe war, das ganze 4-komponentige System Harnsäure-Natriumoxyd-Phosphorsäure-Wasser zu untersuchen, weil das physiologisch ganz ohne Bedeutung sein würde, haben wir doch noch die Löslichkeit der Harnsäure in Lösungen von  $Na_2HPO_4$  und  $Na_3PO_4$  zunehmender Konzentration untersucht. Wenn man bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Druck ( $18^\circ$  und Atmosphärendruck) arbeitet, hat man noch 4 Freiheitsgrade übrig. Also wird von 4 Phasen ein nonvarianter Komplex gebildet. Es gibt aber eine ganze Reihe von Lösungen, die sich in Gleichgewicht mit zwei festen Phasen, z. B. Mono- und Dinatriumurat befinden. Es wurde denn auch gefunden, daß beim Zusammenbringen von Harnsäure und Lösungen von  $Na_2HPO_4$  bei zunehmender Konzentration sich immer mehr festes Dinatriumurat bildet.

Zu den Versuchen wurde wieder das nämliche Harnsäurepräparat von Kahlbaum verwendet. Die Natriumphosphate waren gleichfalls von Kahlbaum bezogen.

Es wurden 2 Lösungen des Dinatriumphosphats dargestellt. Die eine enthielt etwa 80 g pro Liter, die andere 166 g. Letztere war bei Zimmertemperatur etwas übersättigt. Wenn sich aber Salz ausgeschieden hatte, wurde die Lösung ein wenig erwärmt. Von diesen beiden Lösungen wurden Analysen gemacht: die Phosphorsäure sowie der Natriumgehalt wurde bestimmt. Bei den Harnsäurelöslichkeitsversuchen wurde der Harnsäuregehalt, nicht aber der Phosphorsäuregehalt bestimmt, weil dieser sich nicht änderte, die festen Phasen sind immer phosphorsäurefrei. Die Phosphorsäurebestimmungen in den Ausgangslösungen wurden mittels der Magnesiumpyrophosphatmethode ausgeführt.<sup>1)</sup>

Für die Natriumoxydbestimmungen mußte die Phosphorsäure entfernt werden. Dies wurde zuerst mit Ferrichlorid und Ammonacetat versucht. Weil es aber auf Genauigkeit ankam, gab das Auswaschen des großen Eisenniederschlages Schwierigkeiten. Darum wurde später die Phosphorsäure mittels einer Lösung von reinstem Bleiacetat (Kahlbaum) unter Zugabe einer geringen Menge Bleicarbonat (selbst hergestelltes, vollkommen ausgewaschenes) gefällt. Das Filtrat wurde mittels  $H_2S$  von Blei befreit und nach Zugabe reiner Salzsäure eingengt.

<sup>1)</sup> Die Phosphorsäurebestimmung ist in den letzten Jahren wieder von einigen Forschern in Angriff genommen. Siehe z. B. Järvinen, Zeitschrift f. analyt. Chemie, Bd. XLIII (1904), S. 279. Weiter ibidem, Bd. XLIV (1905), S. 333; ibidem, Bd. XLV (1906), S. 512. B. Schmitz. Von einigen Forschern wird empfohlen, nur bei höherer Temperatur zu fällen. Wir haben sehr viele Phosphorsäurebestimmungen ausgeführt, haben aber die besten Resultate erhalten bei Verwendung von der von Schmitz angegebenen Magnesiamischung: 55 g Magnesiumchlorid und 105 g Ammonchlorid auf 1 l. Zugabe von Methylorange und Salzsäure, bis der Indikator umschlägt. Bei Zimmertemperatur wurde ein Überschuß der Magnesiamischung zugegeben und nach und nach  $2\frac{1}{2}\%$  iger  $NH_3$ , bis Phenolphthalein umschlägt, nach einigen Stunden noch  $\frac{1}{4}$  Vol. konzentrierter  $NH_3$  (10% iger). Das Filter wurde gesondert verascht und nicht naß in den Platintiegel zusammen mit dem Niederschlag gebracht, wie von einigen Autoren angegeben.

Analyse der Lösung von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{ aq.} + 80 \text{ g pro Liter.}$   
(Lösung A.)

I.	12,1910 g Lösung gaben	0,3035 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 1,588 % $\text{P}_2\text{O}_5$
II.	12,5182 » » » »	0,3072 » » » »	= 1,565 % » »
III.	19,990 » » » »	0,4990 » » » »	= 1,591 % » »
IV.	19,770 » » » »	0,4904 » » » »	= 1,581 % » »

Natriumoxydbestimmung:

I.	13,398 g Lösung gaben	0,3524 g NaCl	= 1,394 % $\text{Na}_2\text{O}$
II.	12,288 » » » »	0,3221 » » » »	= 1,390 % » »

Im Mittel 1,581 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 1,392 %  $\text{Na}_2\text{O}$ . In Molekeln also 0,01114 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,02245 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ . Wenn die Analysen richtig sind, so würde also das Salz etwas zu viel Natriumoxyd enthalten.

Ein blinder Versuch mit der gewöhnlichen Menge der 20%igen Bleiacetatlösung (20 ccm) und destilliertem Wasser, Behandlung mit  $\text{H}_2\text{S}$  und Abdampfen mit  $\text{HCl}$  gab 1.4 mg Rückstand. Diese Korrektur wurde bei den weiteren Analysen angebracht. Auf die zweite  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung gibt sie eine NaCl-Menge von 0,3207 g NaCl oder 1,383 %  $\text{Na}_2\text{O}$  oder 0,02232 Molekeln, also immer noch etwas zu hoch.

Analyse der konzentrierten Dinatriumphosphatlösung.

Weil von demselben Salz ausgegangen wurde, wurde jetzt nur das  $\text{P}_2\text{O}_5$  bestimmt. (Lösung B.)

I.	7,0068 g Lösung gaben	0,3536 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 3,22 % $\text{P}_2\text{O}_5$
II.	10,000 » » » »	0,5078 » » » »	= 3,239 % » »
III.	10,320 » » » »	0,5258 » » » »	= 3,250 % » »

Weiter wurde eine Lösung von Trinatriumphosphat dargestellt.

Analyse dieser Lösung. (Lösung C.)

I.	13,5654 g Lösung gaben	0,6398 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	= 3,006 % $\text{P}_2\text{O}_5$
II.	12,9276 » » » »	0,6094 » » » »	= 3,008 % » »

Natriumoxydbestimmung:

I.	9,7890 g Lösung gaben	0,7712 g NaCl	= 4,179 % $\text{Na}_2\text{O}$
II.	9,5754 » » » »	0,7545 » » » »	= 4,179 % » »
III.	10,555 » » » »	0,8302 » » » »	= 4,171 % » »

Die mittleren molekulären Verhältnisse sind  $\text{P}_2\text{O}_5$  21,17 Molekeln,  $\text{Na}_2\text{O}$  67,26 Molekeln.

Also scheint auch hier der Natriumoxydgehalt zu groß, die Analysen stimmen aber sehr gut überein.



Bei den Löslichkeitsversuchen mit Harnsäure mußte nun aus der Analyse der Lösung über die Zusammensetzung der festen Phasen geschlossen werden, weil eine vollständige Trennung von diesen von der Lösung sehr schwierig war.<sup>1)</sup> Einstweilen mußten dazu die äußerst feinen Krystalle durch Auswaschen vollständig von der ( $\text{Na}_2\text{O}$ -haltigen) Mutterlauge befreit werden, das Dinatriumurat würde aber auch beim vorsichtigsten Arbeiten gewiß ganz oder teilweise zersetzt werden. Nun ist aber die Natriumoxydbestimmung in den phosphorsäurehaltigen Lösungen ziemlich umständlich und wenn dann der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt der ganzen flüssigen Phase berechnet wird, würde sich ein Analysenfehler einige Male multiplizieren. Doch zeigte sich bei Kontrollversuchen immer eine genügende Übereinstimmung, sodaß die Zusammensetzung der festen Phasen wenigstens ohne bedeutende Abweichungen bestimmt scheint. Die Lösungen enthielten sämtlich mehr oder weniger Harnsäure, für die Natriumoxydbestimmungen wurde diese durch Vorbehandlung mit etwas konzentrierter Salzsäure entfernt (wenigstens zum weitaus größten Teil). Die Salzsäure wurde dann durch Einengen entfernt. Doch zeigte sich, daß auch ohne Entfernen der Harnsäure die Natriumoxydbestimmung gut ausfällt, wenn zum Schluß der geglühte Natriumrückstand mit etwas Salzsäure behandelt wird. Auch ist das Natriumchlorid immer etwas sulfathaltig (infolge der  $\text{H}_2\text{S}$ -Behandlung), doch scheint es, daß man bei vorsichtigem Arbeiten den hierdurch verursachten Fehler vernachlässigen kann.

Aus den Analysen können wir also annähernd auf die Zusammensetzung der festen Phasen schließen, und so haben wir berechnet, wieviel Natriumoxyd an die zugesetzte, nicht gelöste Harnsäure gebunden war. Das System aus 4 Komponenten kann mittels des oben genannten Tetraeders graphisch dargestellt werden. Kombinationen von 2 Phasen (immer bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Drucke) befinden sich auf Flächen, Kombinationen von 3 Phasen, z. B. Lösung mit

<sup>1)</sup> Wir haben es später bei den Versuchen mit Kaliumsalzen doch versucht, zumal da sich gezeigt hatte, daß die geringen Analysenfehler der Lösung doch die Zusammensetzung der festen Phasen unsicher machten.

Mono- und Dinatriumphosphat, auf Kurven,<sup>1)</sup> deren Projektion auf der Grundebene man verzeichnen kann. Auch hier muß man die Berechnung wieder so machen, daß die Summe der Molekelzahlen konstant ist, die Senkrechten auf die 3 untereinander gradwinkligen Tetraederflächen geben z. B. wieder die Molekelzahlen der Harnsäure des Natriumoxyds und des Phosphorsäureanhydrids an. Wir können im Anschluß an unsere früheren Darstellungen wieder ein gradwinkliges Dreieck als Grundfläche annehmen und senkrecht auf dieser die  $P_2O_5$ -Molekeln messen.

Hier folgt zunächst die nähere Beschreibung der Versuche.

Versuch 1. 1,1773 g Harnsäure, 165,93 g Wasser, 10,20 g der Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 85,08 g gebrauchten bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl 30,18 ccm  $H_2SO_4$  ( $n = 0,09506$ ) und 7,70 ccm NaOH ( $n = 0,1070$ ), also pro 1000 g Lösung 1,007 g Harnsäure; die feste Phase bestand aus nur Harnsäure. Die Lösung enthält also noch alles  $P_2O_5$  und  $Na_2O$ , also 0,1420 g  $Na_2O$  im ganzen und 0,1613 g  $P_2O_5$ . Die Rechnung gibt auf eine Summe von 100000 Molekeln ( $H_2O + P_2O_5 + Na_2O +$  Harnsäure): 23,46 Mol.  $Na_2O$ , 10,80 Mol. Harnsäure und 11,63 Mol.  $P_2O_5$ , der Rest sind Wassermolekeln.

Versuch 2. 1,1721 g Harnsäure, 168,708 g Wasser, 14,875 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 88,08 g Lösung — 25,10 ccm  $H_2SO_4$  — 0,92 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,090 g Harnsäure. Feste Phase nur Harnsäure. Die gesamte Lösung enthält also 0,2071 g  $Na_2O$  und 0,2352 g  $P_2O_5$ . Auf 100000 Molekeln 32,85 Mol.  $Na_2O$ , 11,71 Mol. Harnsäure und 16,29 Mol.  $P_2O_5$ .

Versuch 3. 1,1776 g Harnsäure, 163,762 g Wasser, 20,140 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 75,76 g Lösung — 25,11 ccm  $H_2SO_4$  — 2,15 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,195 g Harnsäure. Feste Phasen, hauptsächlich Harnsäure, daneben ein wenig Nadeln von Mononatriumurat. Die Analyse gab auf sehr wenig den ursprünglichen Natriumgehalt, also 0,2802 g  $Na_2O$  im ganzen und der gesamte Phosphorsäuregehalt ist 0,3184 g  $P_2O_5$ . Auf 100000 Molekeln 44,40 Mol.  $Na_2O$ , 12,82 Mol. Harnsäure und 22,03 Mol.  $P_2O_5$ .

Versuch 4. 1,2150 g Harnsäure, 157,03 g Wasser und 25,305 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 79,46 g Lösung — 24,99 ccm  $H_2SO_4$  — 12,87 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,5217 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 87,055 g Lösung gaben 0,2572 g NaCl oder 0,1566%  $Na_2O$ , im ganzen noch in Lösung 0,2856 g  $Na_2O$ , ursprünglich 0,3522 g  $Na_2O$ , also 0,0666 g in die feste Phase übergegangen.

<sup>1)</sup> Schnittlinien von zwei Zweiphasenflächen.

Die festen Phasen waren Harnsäure und Nadeln von Mononatriumurat. Auf 100000 Molekeln 45,61 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5,604 Mol. Harnsäure, 27,91 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 5. 1,1918 g Harnsäure, 159,756 g Wasser, 29,607 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: 81,19 g Lösung — 20,25 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 8,04 ccm NaOH — pro 1000 g Lösung 0,547 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 91,46 g Lösung gaben 0,2983 g NaCl, also 0,173%  $\text{Na}_2\text{O}$ , in die Lösung also noch 0,3275 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 0,4121 g, also in der festen Phase 0,0846 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Mikroskopisch bestand die feste Phase aus viel Mononatriumurat, daneben Harnsäure. Auf 100000 Molekeln 50,41 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5,88 Mol. Harnsäure und 31,47 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 6. 1,2140 g Harnsäure, 149,96 g Wasser, 35,09 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 75,37 g Lösung — 20,01 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 9,82 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,4694 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 89,785 g Lösung gaben 0,3255 g NaCl oder 0,192%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Lösung enthält 0,3560 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 0,4884 g, also 0,1324 g in der festen Phase. Diese bestand hauptsächlich aus Mononatriumurat, daneben war aber Harnsäure noch zu sehen. Auf 100000 Molekeln 56,06 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 5,05 Mol. Harnsäure, 38,16 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 7. 1,1176 g Harnsäure, 148,19 g Wasser, 38,277 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 49,53 g Lösung — 15,39 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n = 0,0949$ ), 8,86 ccm NaOH ( $n = 0,1232$ ), pro 1000 g Lösung 0,3043 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 19,84 g Lösung gaben 0,0751 g NaCl, also 0,2008%  $\text{Na}_2\text{O}$ , die Lösung enthält noch 0,3739 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 0,5328 g, also in der festen Phase 0,1589 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Wäre alle ungelöste Harnsäure in Mononatriumurat umgewandelt, so müßte die feste Phase 0,1957 g  $\text{Na}_2\text{O}$  enthalten, also muß die feste Phase noch etwas Harnsäure enthalten. Mikroskopisch war diese aber nicht zu finden und waren nur kleine Nadeln sichtbar. Auf 100000 Molekeln 58,53 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 3,275 Mol. Harnsäure und 41,48 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 8. 1,1558 g Harnsäure, 135,57 g Wasser, 52,81 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 48,82 g Lösung — 15,19 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 9,82 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,1895 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 23,72 g Lösung gaben 0,1311 g NaCl, also 0,293%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die gesamte Lösung enthält noch 0,5515 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 0,7352 g, also 0,1837 g in die festen Phasen übergegangen. Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2066 g  $\text{Na}_2\text{O}$  benötigt. Die feste Phase bestand mikroskopisch aus nur feinen Nadeln von Mononatriumurat. Auf 100000 Molekeln 85,57 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2,042 Mol. Harnsäure und 56,71 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 9. 1,0362 g Harnsäure, 121,18 g Wasser, 56,774 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 52,85 g Lösung — 9,98 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 5,59 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,201 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 20,517 g Lösung gaben 0,1384 g NaCl, also 0,3577%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Lösung enthält noch 0,6358 g  $\text{Na}_2\text{O}$ ; ursprünglich



0,7903 g, also 0,1545 g in der festen Phase. Für die Umwandlung der Harnsäure im ganzen 0,1845 g  $\text{Na}_2\text{O}$  nötig. Auf 100000 Molekeln 104,6 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 2,169 Mol. Harnsäure und 64,64 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Feste Phase, feine Nadeln.

Versuch 10. 1,4768 g Harnsäure, 80,86 g Wasser, 101,158 g Phosphatlösung A. Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 51,735 g Lösung — 9,99 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 5,95 ccm  $\text{NaOH}$ , pro 1000 g Lösung 0,167 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 25,082 g Lösung gaben 0,3021 g  $\text{NaCl}$ , also 0,6387%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Lösung enthält im ganzen 1,161 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 1,408 g, also 0,247 g  $\text{Na}_2\text{O}$  in der festen Phase. Für die Umwandlung in Mononatriumurat braucht die ungelöste Harnsäure 0,2568 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Auf 100000 Molekeln 187,8 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,811 Mol. Harnsäure und 113,2 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 11. 1,3292 g Harnsäure, 73,00 g Wasser, 121,55 g Phosphatlösung A.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 52,97 g Lösung, 7,98 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4,66 ccm  $\text{NaOH}$ , pro 1000 g Lösung 0,141 g Harnsäure,  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung 20,12 g Lösung gaben 0,2870 g  $\text{NaCl}$ , also 0,7564%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Lösung enthält im ganzen 1,470 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 1,692 g, also 0,222 g in der festen Phase; für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat nötig 0,2401 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Auf 100000 Molekeln 222,8 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,532 Mol. Harnsäure und 127,5 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Feste Phase Urat.

Versuch 12. 1,4029 g Harnsäure, kein Wasser, 192,68 g Phosphatlösung A.

Analyse der Endlösung: 58,62 g Lösung, 8,01 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 4,50 ccm  $\text{NaOH}$ , pro 1000 g Lösung 0,144 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung: 21,170 g Lösung gaben 0,5032 g  $\text{NaCl}$ , also 1,261%. Im ganzen in Lösung 2,425 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 2,682 g, also 0,257 g in der festen Phase, für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure 0,2537 g  $\text{Na}_2\text{O}$  nötig. Auf 100000 Molekeln 374,6 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,579 Mol. Harnsäure und 206,0 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Versuch 13. 1,2222 g Harnsäure, 91,74 g Wasser, 96,36 g Phosphatlösung B.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 67,38 g Lösung, 8,09 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5,79 ccm  $\text{NaOH}$ , pro 1000 g Lösung 0,0296 g Harnsäure.  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung, 12,55 g Lösung gaben 0,3134 g  $\text{NaCl}$ , also 1,324%  $\text{Na}_2\text{O}$ . Im ganzen in Lösung 2,488 g  $\text{Na}_2\text{O}$ , ursprünglich 2,746 g, also in der festen Phase 0,258 g  $\text{Na}_2\text{O}$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat. 0,2244 g  $\text{Na}_2\text{O}$  nötig. Auf 100000 Molekeln (der Lösung) 393,7 Mol.  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,3246 Mol. Harnsäure und 216,1 Mol.  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 14. 1,1700 g Harnsäure, 72,045 g Wasser, 115,685 g Phosphatlösung B.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 71,675 g Lösung,

8,06 ccm  $H_2SO_4$ , 5,77 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,0278 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung 11,075 g Lösung gaben 0,3374 g NaCl, also 1,616%  $Na_2O$ . Im ganzen in Lösung 3,029 g  $Na_2O$ , ursprünglich 3,297 g, in der festen Phase also 0,268 g  $Na_2O$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2150 g  $Na_2O$ . Auf 100000 Molekeln (der Lösung) 483,0 Mol.  $Na_2O$ , 0,3088 Mol. Harnsäure und 261,4 Mol.  $P_2O_5$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 15. 1,2241 g Harnsäure, 51,301 g Wasser, 140,615 g Phosphatlösung B.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 58,66 g Lösung, 8,02 ccm  $H_2SO_4$ , 5,88 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,0218 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 15,485 g Lösung gaben 0,5640 g NaCl, also 1,931%  $Na_2O$ . Im ganzen in Lösung 3,702 g, ursprünglich 4,0073 g, in der festen Phase 0,3053 g  $Na_2O$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2250 g  $Na_2O$  nötig. Auf 100000 Molekeln (der Lösung) 580,7 Mol.  $Na_2O$ , 0,244 Mol. Harnsäure und 312,5 Mol.  $P_2O_5$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 16. 1,1826 g Harnsäure, 23,352 g Wasser, 169,42 g Phosphatlösung B.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 68,44 g Lösung, 8,05 ccm  $H_2SO_4$ , 5,82 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,0245 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 13,658 g Lösung gaben 0,5994 g NaCl, also 2,327%  $Na_2O$ . Die gesamte Lösung enthält 4,481 g  $Na_2O$ , ursprünglich 4,828 g, also 0,347 g in der festen Phase. Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure 0,2173 g  $Na_2O$  nötig. Auf 100000 Molekeln der Lösung 705,0 Mol.  $Na_2O$ , 0,274 Mol. Harnsäure, 377,7 Mol.  $P_2O_5$ . Feste Phase: feine Nadeln.

Versuch 17. 1,3742 g Harnsäure, kein Wasser, 190,88 g Phosphatlösung B.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 60,12 g Lösung, 8,06 ccm  $H_2SO_4$ , 5,85 ccm NaOH, also pro 1000 g Lösung 0,0259 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 20,15 g Lösung gaben 1,0040 g NaCl oder 2,642%  $Na_2O$ . In Lösung also 5,037 g  $Na_2O$ , ursprünglich 5,440 g, in die feste Phase 0,403 g  $Na_2O$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2525 g  $Na_2O$  nötig. Die feste Phase bestand aus feinen Nadeln. Auf 100000 Molekeln der Lösung 805,1 Mol.  $Na_2O$ , 0,2925 Mol. Harnsäure und 432,3 Mol.  $P_2O_5$ .

Zur Kontrolle wurden einige der  $Na_2O$ -Bestimmungen wiederholt.

Versuch 7. 32,178 g Lösung gaben 0,1254 g NaCl, also 0,2066%  $Na_2O$  (früher 0,2008%).

Jetzt gefunden für die gesamte Lösung 0,3849 g  $Na_2O$  (früher 0,3739 g).

Versuch 12. 19,062 g Lösung gaben 0,4493 g NaCl, also 1,250%  $Na_2O$  (früher 1,261%).

Jetzt gefunden für die gesamte Lösung 2,406 g  $Na_2O$  (früher 2,425 g).

Versuch 13. 31,18 g Lösung gaben 0,7806 g NaCl, also 1,327% Na<sub>2</sub>O (früher 1,324%).

Jetzt gefunden für die gesamte Lösung 2,494 g Na<sub>2</sub>O (früher 2,488 g).

Versuch 17. 36,925 g Lösung gaben 1,8028 g NaCl, also 2,589% Na<sub>2</sub>O (früher 2,642%).

Jetzt für die gesamte Lösung gefunden 4,936 g Na<sub>2</sub>O (früher 5,037 g).

Außer dem letzten Fall stimmen die Na<sub>2</sub>O-Bestimmungen gut überein und wir können also innerhalb gewisser Grenzen zu der Zusammensetzung der festen Phasen schließen.

In der letzten Analyse war die Menge Lösung zu groß, das Auswaschen des Phosphatniederschlages gibt dann Schwierigkeiten.

In zwei der Lösungen wurden Phosphorsäurebestimmungen ausgeführt, um zu kontrollieren, ob der Phosphorsäuregehalt sich nicht änderte.

Versuch 7. 47,075 g Lösung gaben 0,2401 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, also 0,3252% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; in die gesamte Lösung 0,6058 g (berechnet 0,6067 g).

Versuch 17. 25,005 g Lösung gaben 1,2630 g Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, also 3,221% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; in die gesamte Lösung 6,140 g (berechnet 6,194 g).

Die Übereinstimmung ist völlig genügend.

Dann haben wir weitere Löslichkeitsbestimmungen mit der Phosphatlösung C ausgeführt.

Versuch 18. 1,7946 g Harnsäure, 176,76 g Wasser, 5,340 g Phosphatlösung C.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 23,765 g Lösung, 25,26 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 17,98 ccm NaOH, <sup>1)</sup> pro 1000 g Lösung 0,8133. Na<sub>2</sub>O-Bestimmung: 57,62 g Lösung gaben 0,0908 g NaCl, also 0,0837% Na<sub>2</sub>O. In der gesamten Lösung 0,1521 g Na<sub>2</sub>O, ursprünglich 0,2229 g, also in der festen Phase 0,0708 g Na<sub>2</sub>O. Die festen Phasen waren kleine Nadeln und Harnsäure. Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,3038 g Na<sub>2</sub>O nötig. Auf 100000 Molekeln der Lösung 24,35 Mol. Na<sub>2</sub>O, 8,742 Mol. Harnsäure und 11,23 Mol. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Versuch 19. 1,7096 g Harnsäure, 161,14 g Wasser, 10,83 g Phosphatlösung C.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 31,23 g Lösung, 25,22 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 19,66 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,3709 g Harnsäure. Na<sub>2</sub>O-Bestimmung: 45,245 g Lösung gaben 0,0954 g NaCl, also 0,1118% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In der gesamten Lösung 0,1918 g Na<sub>2</sub>O, ursprünglich 0,4521 g, also 0,2603 g in der festen Phase. Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,3036 g Na<sub>2</sub>O nötig.

Mikroskopisch wurde in der festen Phase noch etwas Harnsäure, daneben feine Nadeln beobachtet. Auf 100000 Molekeln der Lösung 32,61 Na<sub>2</sub>O-, 3,98 Harnsäure- und 24,12 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Molekeln.

Versuch 20. 1,6262 g Harnsäure, 165,07 g Wasser, 17,475 g Phosphatlösung C.

<sup>1)</sup> Norm. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,09506, norm. NaOH 0,1070.



Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 40,465 g Lösung, 25,21 ccm  $H_2SO_4$ , 20,20 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,2241 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 39,375 g Lösung gaben 0,1846 g NaCl, also 0,2485  $Na_2O$ . In Lösung noch 0,4529 g  $Na_2O$ , ursprünglich gelöst 0,7293 g  $Na_2O$ , also in der festen Phase 0,2764 g  $Na_2O$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2924 g  $Na_2O$  nötig. Die feste Phase bestand aus kleinen Nadeln. Auf 100000 Molekeln der Lösung 72,47 Mol.  $Na_2O$ , 2,41 Mol. Harnsäure und 36,69 Mol.  $P_2O_5$ .

Versuch 21. 1,5817 g Harnsäure, 18,38 g Wasser, 173,625 g Phosphatlösung C.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung: 56,93 g Lösung, 25,20 ccm  $H_2SO_4$ , 8,60 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 1,082 g Harnsäure.  $Na_2O$ -Bestimmung: 13,185 g Lösung gaben 0,8957 g NaCl, also 3,602  $Na_2O$ . Noch in Lösung 6,910 g  $Na_2O$ , ursprünglich 7,249 g, also in der festen Phase 0,339 g  $Na_2O$ . Für die Umwandlung der ungelösten Harnsäure in Mononatriumurat 0,2535 g  $Na_2O$  nötig. Die feste Phase bestand aus längeren Nadeln. Auf 100000 Molekeln der Lösung 1101,0 Mol.  $Na_2O$ , 12,2 Mol. Harnsäure und 363,1 Mol.  $P_2O_5$ .

In der folgenden Tabelle IV sind die Zusammensetzungen der Lösungen, und die wahrscheinliche Zusammensetzung der festen Phasen verzeichnet.

Die Versuche 3, 4, 5, 6, 18 und 19 hatten Harnsäure und Mononatriumurat als Bodenkörper, aus den Analysen würde sich ergeben, daß dies auch noch bei 7, 8, 9, 10 und 11 der Fall sein würde. Nun geben die Analysen aber wahrscheinlich immer etwas zu hohe Werte<sup>1)</sup> und ein kleiner Fehler gibt, auf die ganze Lösung berechnet, leicht größere Abweichungen und also ein zu wenig für die festen Phasen. Wir können aber annehmen, daß die Lösungen 3, 4, 5, 6, 7, 18 und 19 zu der Harnsäure-Mononatriumuratkurve gehören. Zu der Mononatriumuratkurve gehören 12, 13, 14, 15, 16, 17, vielleicht auch 8, 9, 10, 11, 20.

Harnsäure, Mono- und Dinatriumurat sind wohl nie nebeneinander existenzfähig, also werden die zwei Kurven einander nicht schneiden. Wenn die Phosphate als feste Phasen nicht

<sup>1)</sup> Zwar wurde für den Rückstand der benutzten Reagenzien eine Korrektur angebracht, es hat sich aber in einigen Fällen ergeben, daß die Analysen gewiß etwas zu hoch gewesen sind, da bisweilen mit Sicherheit in der festen Phase mehr  $Na_2O$ , als sich aus der Analyse der Lösung ergeben würde, angenommen werden mußte.

Tabelle IV.

Ver- such Nr.	Auf 100000 Molekeln der Lösung			Na <sub>2</sub> O der festen Phasen aus der Analyse berechnet g	Wäre alles Mono- natrium- urat, dann wäre anwesend g	Mikroskopisch
	Mol. Na <sub>2</sub> O	Mol. Harns	Mol. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
1	23,46	10,80	11,63	0	0,1845	Harnsäure
2	32,85	11,71	16,29	0	0,1793	
3	44,40	12,82	22,03	(fast) 0	0,1768	Harnsäure + wenig Urat
4	45,61	5,60	27,91	0,0666	0,2066	Harnsäure + Urat
5	50,41	5,88	31,47	0,0846	0,2008	Urat + Harnsäure
6	56,06	5,05	38,16	0,1324	0,2078	Urat + etwas Harnsäure
7	58,53	3,28	41,48	0,1589	0,1957	Urat
8	85,57	2,04	56,71	0,1837	0,2066	
9	104,6	2,17	64,64	0,1545	0,1845	
10	187,8	1,81	113,20	0,2470	0,2568	
11	222,8	1,53	127,50	0,2220	0,2401	
12	374,6	1,58	206,00	0,2570	0,2537	
13	393,7	0,32	216,10	0,2580	0,2244	
14	483,0	0,31	261,40	0,2680	0,2150	
15	580,7	0,24	312,50	0,3053	0,2250	
16	705,0	0,27	377,00	0,3470	0,2173	
17	805,1	0,29	432,30	0,4030	0,2525	
18	24,35	8,74	11,23	0,0708	0,3038	Urat + Harnsäure
19	32,61	3,98	24,12	0,2603	0,3036	
20	72,47	2,41	36,69	0,2764	0,2924	Urat
21	1101,00	12,20	363,10	0,3390	0,2535	Urat längere Nadeln.

hinzutreten, gibt es wahrscheinlich keine nonvarianten Systeme. Wäre das Quadriurat stabil, so wäre vielleicht Harnsäure-Quadriurat-Mononatriumurat neben Lösung (bei 18° und Atmosphärendruck) ein nonvariantes System. Auch könnte es noch sein, daß verschiedene Hydrate der Urate Veranlassung zu vierphasigen Systemen geben.

Die Projektionen der Dreiphasenkurven haben wir soweit

wie möglich in die Figur 8 verzeichnet. Der Versuch 21 ist dabei seiner gesonderten Stellung wegen nicht eingetragen. Auch bei diesen Versuchen ist zu erwarten, daß die Gleichgewichte wieder sehr langsam erreicht werden. Früher wurde ja gefunden, daß gerade beim Zusammenbringen von Harnsäure mit Dinatriumphosphat die Harnsäurelöslichkeit, während längerer

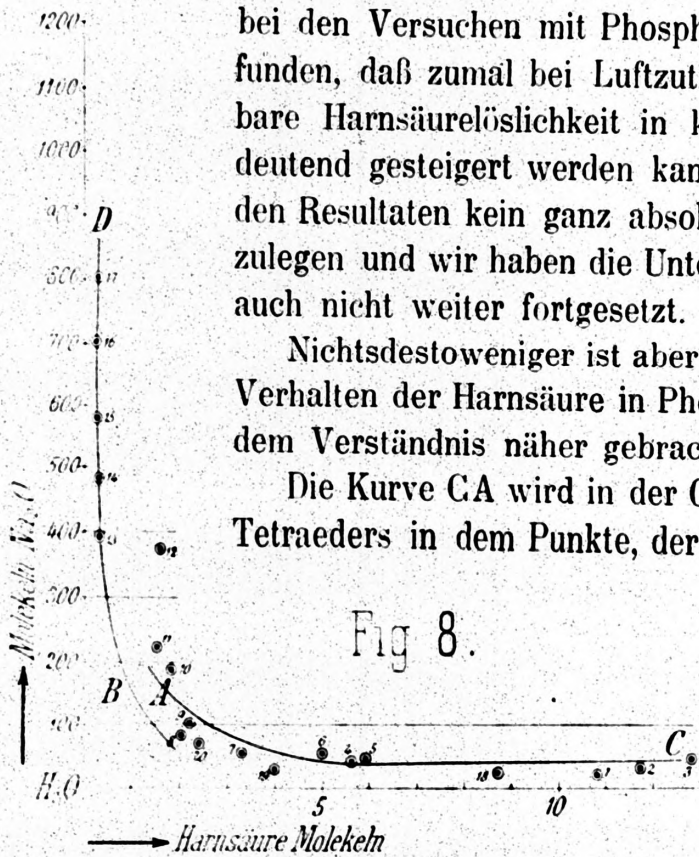
Zeit fortwährend abnimmt. Weiter wurde jetzt bei den Versuchen mit Phosphatlösungen gefunden, daß zumal bei Luftzutritt die scheinbare Harnsäurelöslichkeit in kurzer Zeit bedeutend gesteigert werden kann. Es ist also den Resultaten kein ganz absoluter Wert beizulegen und wir haben die Untersuchung dann auch nicht weiter fortgesetzt.

Nichtsdestoweniger ist aber das allgemeine Verhalten der Harnsäure in Phosphatlösungen dem Verständnis näher gebracht.

Die Kurve CA wird in der Grundfläche des Tetraeders in dem Punkte, der die Lösung in Gleichgewicht mit Harnsäure

und Mononatriumurat darstellt, anfangen. Dieser Punkt liegt

sehr nahe dem Löslichkeitspunkte der Harnsäure in reinem Wasser, wie wir oben gesehen haben, und dieser Punkt liegt auf der Wasser—Harnsäurekurve bei 0,271 Molekeln Harnsäure. Auf der anderen Seite wird die Kurve wahrscheinlich da, wo eine neue feste Phase, z. B. Mononatriumphosphat auftritt, enden; das ist aber sehr unsicher, jedenfalls sieht es so aus, als ob bei den Versuchen mit Harnsäure und Mononatriumurat als Bodenkörper die Harnsäurelöslichkeit wieder viel zu groß gefunden ist. Auch wäre es noch denkbar, obwohl unwahrscheinlich, daß bei wirklichem Gleichgewicht überhaupt keine Lösungen, mit Harnsäure und Mononatriumurat als Boden-





körper, existieren. Der Punkt A der Figur 4 muß auch zu der Kurve Harnsäure—Mononatriumurat gehören.

Die Kurve BD wird einerseits enden, wo ein dritter Bodenkörper, z. B. Dinatriumphosphat, auftritt. Andererseits fängt sie an auf der Basis des Tetraeders, also auf der Wasser—Harnsäure—Natriumoxydfläche, da wo die phosphorsäurefreie Lösung in Gleichgewicht mit Mono- und Dinatriumurat ist. Dieser Punkt wurde von uns nicht bestimmt, weil er bei stark alkalischer Reaktion liegt. Nach unseren früheren Versuchen liegt er aber oberhalb 300 Molekeln  $\text{Na}_2\text{O}$ . Die Kurven AC und BD würden alle Lösungen, welche nur  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und Harnsäure enthalten und mit Harnsäure und Mononatriumurat, resp. Mono- und Dinatriumurat, in Gleichgewicht sind, angeben. Man könnte, wenn sie festgestellt wären, sofort angeben, was eine beliebige Lösung von diesen vier Komponenten absetzen wird und wie viel.

#### Versuche mit Kaliumsalzen.

Wir haben sodann einige Versuche mit den entsprechenden Kaliumsalzen ausgeführt. Zuerst wurde wieder versucht, die Gleichgewichtsbedingungen bei der konstanten Phosphorsäurekonzentration festzustellen. Dazu wurde dieselbe Phosphorsäurelösung, die zu den Versuchen mit Natriumsalzen gedient hatte, gebraucht. Eine Kaliumhydroxydlösung aus reinstem KOH (Kahlbaum) war 0,1701 normal. Die Harnsäure war dieselbe der obigen Versuche. Das verwendete Monokaliumurat war aus einem Kahlbaumschen Präparat von Dikaliumurat durch Einleiten von Kohlendioxyd in die Lösung dargestellt.

Analyse des Monokaliumurats: Nach Kjeldahl behandelt pro Gramm 812,1 mg Harnsäure, berechnet 815 mg.

0,2912 g gaben 0,1042 g KCl; also 22,60%  $\text{K}_2\text{O}$ ; berechnet 22,84%.

Wir haben dann auch Löslichkeitsversuche mit Kaliumquadrurat angestellt. Dieses wurde nach den Angaben Roberts', kochen einer 3%igen Kaliumacetatlösung mit Harnsäure und heiß filtrieren, dargestellt und mit wässerigem, sodann mit

starkem und zum Schluß mit absolutem Alkohol gewaschen und bei 60° getrocknet.

### Analyse des Kaliumquadriurats:

Harnsäurebestimmung: Nach Kjeldahl gab 1 g 837,5 mg Harnsäure; berechnet 898 mg.

K<sub>2</sub>O-Bestimmung: 0,5075 g gaben 0,0965 g KCl, also 12,01% K<sub>2</sub>O; berechnet 12,59%.

Ein zweites Präparat gab 811,0 mg Harnsäure und 11,91% K<sub>2</sub>O, dieses hatte sich bei langsamer Abkühlung abgesetzt.

Weil die Analysen etwas zu niedrig ausfielen, was vielleicht dem nicht vollkommenen Trocknen zugeschrieben werden könnte, wurden die Quadriurate noch einmal fein zerrieben und weitere 24 Stunden bei 60° getrocknet. Die Analysen ergaben dann folgendes:

Präparat 1. Harnsäurebestimmung: 1 g gab 831 mg Harnsäure. K<sub>2</sub>O-Bestimmung: 0,5236 g gaben 0,1006 g KCl, also 12,13% K<sub>2</sub>O.

Präparat 2. Harnsäurebestimmung: 1 g gab 814,3 mg Harnsäure. K<sub>2</sub>O-Bestimmung: 0,5234 g gaben 0,1081 g KCl, also 13,05% K<sub>2</sub>O.

Präparat 3. Harnsäurebestimmung: 1 g gab 838,0 mg Harnsäure. K<sub>2</sub>O-Bestimmung: 0,5080 g gaben 0,0996 g KCl, also 12,38% K<sub>2</sub>O.

Die Quadriurate waren, wie gesagt, nach dem Absetzen abfiltriert und mit Alkohol von 70, dann von 92% ausgewaschen, sodann mit absolutem Alkohol nachgespült und bei 60° getrocknet. Trocken war es gut haltbar, nach Monaten war mikroskopisch keine Zersetzung zu sehen, mit Wasser folgte sofort Harnsäureabspaltung.

Wir geben hier zunächst die Beschreibung der Versuche mit konstanter Phosphorsäurekonzentration.

Versuch 1. 0,4134 g Harnsäure, dazu wurde gebracht eine Lösung, die auf 250 ccm 25 ccm der Phosphorsäurelösung und 42,99 ccm der KOH-Lösung enthielt, und zwar 192,535 g. 10 Tage bei 18° geschüttelt.

Analyse der Endlösung: Die Harnsäurebestimmung nach Kjeldahl mit 50 ccm der Lösung ausgeführt (20,03 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,09506 n), 15,77 ccm NaOH (0,1071 n), bei der Titration mit Methylorange war 1 ccm NaOH

= 1,135 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gab pro Liter 0,1693 g Harnsäure. Die elektrische Messung (Wasserstoffelektrode-Normal-Kalomelektrode) gab 0,5705 Volt,  $C_{\text{H}} = 1,037 \times 10^{-5}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 4,98$ . Die ursprüngliche Acidität der Lösung, die die Zusammensetzung  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  hatte, mußte nahezu gleich der der  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ -Lösung sein, also  $7,48 \times 10^{-5}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 4,13$ , sie hat also etwas abgenommen. Die feste Phase bestand aus Harnsäure.

Versuch 2. 25 ccm der Phosphorsäurelösung mit 53 ccm der KOH-Lösung auf 250 ccm. 182,33 g dieser Lösung mit 0,3477 g Harnsäure 10 Tage bei  $18^{\circ}$  geschüttelt.

Analyse der Endlösung: Die Harnsäurebestimmung (wie oben: 50 ccm Lösung — 10,01 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 7,00 ccm NaOH) gab pro Liter 0,3291 g Harnsäure. Elektrische Messung: 0,64975 Volt,  $C_{\text{H}} = 4,38 \times 10^{-7}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 6,36$ . Feste Phase: Harnsäure.

Versuch 3. 25 ccm Phosphorsäurelösung, 65 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. 187,65 g dieser Lösung mit 0,3864 g Harnsäure 10 Tage geschüttelt.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 20,16 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 12,17 ccm NaOH), 0,5064 g Harnsäure pro Liter. Elektrische Messung: 0,6767 Volt,  $C_{\text{H}} = 1,495 \times 10^{-7}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 6,83$ . Feste Phase: Harnsäure.

Versuch 4. 25 ccm Phosphorsäurelösung mit 85,97 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. Zusammensetzung dieser Lösung  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ . 195,27 g dieser Lösung mit 0,4292 g Harnsäure 10 Tage (bei  $18^{\circ}$ ) geschüttelt.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 25,05 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 18,10 ccm NaOH), 0,3594 g Harnsäure pro Liter. Elektrische Messung: 0,7052 Volt,  $C_{\text{H}} = 4,78 \times 10^{-8}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 7,32$ . Feste Phase, Monokaliumurat, vielleicht noch etwas Harnsäure.

Versuch 5. 25 ccm Phosphorsäurelösung — 42,99 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. Zusammensetzung also  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . 180,84 g dieser Lösung 10 Tage mit 1,6037 g Monokaliumurat geschüttelt.

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm Lösung — 20,15 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n = 0,1135$ ) — 17,36 ccm NaOH ( $n = 0,1151$ ), 1 ccm NaOH bei der Titration mit Methylorange = 1,024 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): pro Liter 0,2271 g Harnsäure. Elektrische Messung: 0,6730 Volt,  $C_{\text{H}} = 1,74 \times 10^{-7}$ ,  $p_{\text{H}}^{\pm} = 6,76$ . Feste Phase bestand aus längeren und kürzeren Nadeln. Harnsäure war nicht mit Sicherheit nachweisbar, mußte aber doch anwesend sein. (Siehe die Berechnung auf S. 391.)

Versuch 6. Wiederholung des vorigen Versuchs, aber mit kürzerer Schüttelzeit ( $3 \times 24$  Stunden). 186,24 g einer gleichen Lösung von  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  wurde mit 1,058 g Monokaliumurat geschüttelt (immer bei  $18^{\circ}$ ).

Analyse der Endlösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 8,04 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 5,06 ccm NaOH); pro Liter 0,261 g Harnsäure (korrigiert). Wasser-



stoffionenmessung: 0,6395 Volt,  $C_H = 6,58 \times 10^{-7}$ ,  $p_H^+ = 6,18$ . Feste Phasen, viel große Harnsäurekrystalle, daneben feine Nadeln.

Bei dieser kurzen Schütteldauer war die Reaktion noch nicht so weit verschoben, es war etwas mehr Harnsäure gelöst.

Sodann wurde der Versuch mit Harnsäure und Dikaliumphosphatlösung mit kurzer Schüttelzeit ( $2 \times 24$  Stunden) wiederholt.

Versuch 7. Lösung von  $K_2HPO_4$  (immer dieselbe Phosphorsäurekonzentration), 200,25 g mit 1,3787 g Harnsäure. Die feste Phase bestand nach zwei Tagen aus nur Harnsäure.

Analyse der Lösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 24,90 ccm  $H_2SO_4$  ( $n = 0,1135$ ) — 10,60 ccm NaOH ( $n = 0,1151$ ), pro Liter 1,3448 g Harnsäure). Wasserstoffionenmessung: 0,7048 Volt,  $C_H = 1,85 \times 10^{-8}$ ,  $p_H^+ = 7,31$ . Hier war also der Harnsäuregehalt groß und die  $C_H$  noch klein, ganz wie bei dem entsprechenden Natriumversuch (Harnsäuregehalt 1,335 g pro Liter,  $p_H^+ = 7,30$ ). Die Lösung setzte bei längerem Stehen Monokaliumurat ab.

Versuch 8. 25 ccm der Phosphorsäurelösung, 109,7 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. 187,8 g dieser Lösung mit 1,528 g Monokaliumurat 10 Tage geschüttelt. Feste Phase, nach Beendigung des Versuchs deutliche Nadeln.

Analyse der Lösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 15,02 ccm  $H_2SO_4$  — 6,90 ccm NaOH), 0,7583 g Harnsäure pro Liter.  $C_H$ -Messung: 0,9341 Volt,  $C_H = 5,14 \times 10^{-12}$ ,  $p_H^+ = 11,29$ . Die  $C_H$  hatte sich nur wenig geändert (von 11,65 auf 11,29).

Versuch 9. Jetzt wurden einige Versuche mit Kaliumquadrurat ausgeführt. Dazu wurde das Präparat 3 verwendet.

25 ccm Phosphorsäurelösung und 53 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. 196,06 g dieser Lösung mit 1,1750 g Quadrurat 10 Tage geschüttelt.

Analyse der Lösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 20,12 ccm  $H_2SO_4$  — 18,02 ccm NaOH) pro Liter 0,1593 g Harnsäure.  $C_H$ -Messung: 0,6553 Volt,  $C_H = 3,51 \times 10^{-7}$ ,  $p_H^+ = 6,45$ .

Die feste Phase bestand aus Nadeln. Mit Wasser keine Harnsäureabspaltung. Das Quadrurat war also zersetzt und es hatte sich etwas Monokaliumurat gebildet. Harnsäure war nicht deutlich sichtbar. Indessen ist hier zu beachten, daß auch bei Versuch 5 die Harnsäure nicht sicher nachweisbar war; es ist unsicher, ob hier Zersetzung die Ursache für das Verschwinden der Harnsäure ist, jedenfalls ist bei kurzer Schütteldauer die Harnsäure sehr deutlich aufzufinden. <sup>1)</sup>

Versuch 10. 25 ccm Phosphorsäurelösung, 74,85 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. 193,97 g dieser Lösung mit 1,527 g Kaliumquadrurat 10 Tage geschüttelt.

<sup>1)</sup> Vielleicht hatte sich nur die Krystallform geändert.

Analyse der Lösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 15,05 ccm  $H_2SO_4$  — 11,61 ccm NaOH), pro Liter 0,3014 g Harnsäure.  $C_H$ -Messung: 0,6995 Volt,  $C_H = 6,01 \times 10^{-8}$ ,  $p_H^+$  = 7,22.

Die feste Phase bestand aus Nadeln. Mit Wasser keine Harnsäureabspaltung, also kein Quadriurat. Ob Harnsäure anwesend, war nicht sicher, mußte aber wohl sein.

Versuch 11. 25 ccm Phosphorsäurelösung mit 85,97 ccm KOH-Lösung auf 250 ccm. 198,7 g dieser Lösung mit 1,530 g Kaliumquadriurat 10 Tage geschüttelt.

Analyse der Lösung: Harnsäurebestimmung (50 ccm — 20,08 ccm  $H_2SO_4$  — 16,05 ccm NaOH), pro Liter 0,348 g Harnsäure.  $C_H$ -Messung: 0,7066 Volt,  $C_H = 4,53 \times 10^{-8}$ ,  $p_H^+$  = 7,34.

Die feste Phase bestand aus Nadeln; kein Quadriurat. (Das Quadriurat war also in allen Versuchen zersetzt.) Harnsäure nicht mit Sicherheit zu sehen.

Zur weiteren Untersuchung der Stabilität des Quadriurats wurde dann Quadriurat mit der Lösung, aus welcher es sich abgesetzt hatte, also der bei Siedetemperatur mit Harnsäure behandelten, sodann filtrierten Lösung von 3%igem Kaliumacetat, geschüttelt. Aber schon nach 24 Stunden hatte sich das Quadriurat vollständig in Monokaliumurat umgewandelt.

Die 3%ige Kaliumacetatlösung hatte eine Wasserstoffionenkonzentration von  $7,74 \times 10^{-9}$  ( $p_H^+$  = 8,11). Wir haben dann eine Kaliumphosphatlösung von derselben  $C_H$  und mit derselben Phosphorsäurekonzentration wie bei allen obigen Versuchen dargestellt (50 ccm der Phosphorsäurelösung — 169,6 ccm KOH-Lösung auf 500 ccm). Diese Lösung mit Harnsäure bei Siedetemperatur behandelt und heiß filtriert, gab beim Abkühlen ebenso Kaliumquadriurat. Aber dieses mit der Lösung, aus welcher es sich eben abgesetzt hatte, geschüttelt, zersetzte sich und es wurde nach ein oder zwei Tagen nur Monokaliumurat oder Harnsäure gefunden.

Nach Prof. Pekelharing<sup>1)</sup> kann man das Quadriurat auch darstellen, indem man Lösungen von Monokaliumphosphat mit einer ziemlich konzentrierten wässrigen Monokaliumuratlösung bei 40° vermischt. Beim Abkühlen bildet sich je nach der

<sup>1)</sup> Nach mündlicher Mitteilung.

Konzentration der Mononatriumuratlösung mehr oder weniger schnell ein Sediment, das aus Kaliumquadriurat besteht.

Wir haben dazu eine Lösung von Monokaliumphosphat von 7,131%  $P_2O_5$  verwendet. 16 ccm dieser Lösung wurden mit 10 ccm KOH vermischt,<sup>1)</sup> sodann wurden 0,400 g Monokaliumurat in 224 ccm Wasser unter Erwärmen aufgelöst, sodann die Phosphatlösung und die Uratlösung auf 40° gebracht, dann schnell zueinandergegossen und gut gemischt. Beim Abkühlen bildete sich ein Sediment von Kaliumquadriurat, das mit Wasser sofort Harnsäure abspaltete.

Wurde nun das gebildete Quadriurat mit derselben Lösung, aus welcher es sich abgesetzt hatte, geschüttelt, so verwandelte sich in 24 Stunden alles in Harnsäure um. Diese letzte Bildungsweise von Quadriurat scheint ganz analog der Bildung im Harn.

Wir haben sodann normalen Harn nach Roberts behandelt, also zum Sieden erhitzt, behandelt mit Harnsäure (auch ohne Zusatz von Kaliumacetat gelingt es meistens) und sofort heiß filtriert. Das beim Abkühlen abgesetzte Quadriurat wurde mit dem Harn, aus welchem es sich abgesetzt hat,<sup>2)</sup> bei 18° geschüttelt. Es zeigte sich auch dann Zersetzung, aber viel weniger intensiv als in den reinen Phosphatlösungen. Es scheint also das Quadriurat von im Harn vorhandenen Verbindungen mehr oder weniger geschützt zu werden.

Wir glauben aber, daß bei 18° im System  $Na_2O - P_2O_5 - H_2O - \text{Harnsäure}$  das Quadriurat nicht stabil auftritt. Inwieweit dessen Existenzfähigkeit aber von Salzen, z. B. NaCl, beeinflußt werden kann; läßt sich nicht im voraus sagen, und es wäre also wohl möglich, daß in besonderen Harnen das Quadriurat bei 18° auch ohne sogenannte Schutzkolloide, wirklich stabil im Gleichgewicht mit der Lösung sein könnte.

Wir geben hier nun eine Tabelle mit den Resultaten der obigen Versuche. Die Berechnungen haben wir so durchgeführt, daß zunächst aus der Wasserstoffionenkonzentrations-

<sup>1)</sup> Wir erhalten dann schließlich eine Lösung von mittlerer Harnacidität, die KOH-Lösung war 0,17 normal.

<sup>2)</sup> Unter Zugabe von Thymol.



änderung die Menge des  $K_2O$ , die der Phosphatlösung zugeführt oder entnommen worden war, berechnet wurde. Dann wurde aus dem Harnsäuregehalt berechnet, wieviel  $K_2O$  als Urat gelöst sein mußte. Wir haben dann, zur Kontrolle der Phosphorsäurekonzentrationskonstanz, ganz wie bei den entsprechenden Versuchen mit Natriumsalzen, auch die Phosphorsäure in die Berechnung der molekularen Zusammensetzung aufgenommen, die molekulare Konzentration zeigte sich genügend konstant. Wir haben wieder auf eine Gesamtsumme von 100000 Molekeln berechnet.

Tabelle 5.

Ver- such	Acidität der End- lösung + pH	Gram- me $K_2O$ als Phos- phat im ganzen	Gram- me $K_2O$ als Urat gelöst im ganzen	Gram- me $K_2O$ zu den festen Phasen zuge- kommen	Auf 100000 Molekeln der Endlösung			Feste Phase (der Berechnung nach)
					Mol. $K_2O$	Mol. HU	Mol. $P_2O_5$	
1	4,98	0,265	—	0	26,4	1,82	26,40	Harnsäure
2	6,36	0,309	—	0	32,6	3,54	26,40	
3	6,83	0,391	—	0	39,9	5,44	26,40	
4	7,32	0,470	0,017	+ 0,051	47,8	3,85	26,43	Monokaliumurat, Harn- säure
5	6,76	0,347	0,009	- 0,107	37,7	2,44	26,40	desgl.
6	6,18	0,295	0,011	- 0,050	31,5	2,80	26,40	
7	7,31	0,551	—	0	52,9	14,46	26,44	Harnsäure
8	11,29	0,600	0,039	0,021	61,4	8,16	26,46	Monokaliumurat (+ Di- kaliumurat?)
9	6,45	0,333	0,006	- 0,006	33,1	1,71	26,40	Harnsäure (+ Mono- kaliumurat?)
10	7,22	0,453	0,014	- 0,002	46,2	3,21	26,40	desgl.
11	7,34	0,478	0,017	+ 0,052	47,8	3,75	26,44	

Wenn als Bodenkörper nur Harnsäure vorhanden war, enthielt die Lösung noch alles zugesetzte  $K_2O$ , wir haben es dann als Phosphat in Rechnung gebracht.

Die Berechnung zeigt, daß in Versuch 4 als Bodenkörper neben Monokaliumurat auch Harnsäure vorhanden sein sollte, in Versuch 5 dagegen noch Kaliumurat übrig sein muß. In Versuch 6 ist nur wenig  $K_2O$  der festen Phase entzogen. In

Versuch 8 würde ein wenig Dikaliumurat als Bodenkörper zugegen sein. In den Versuchen 9, 10 und 11 würden die Quadriurate zersetzt und etwas (zumal in Versuch 11)  $K_2O$  aus der Lösung zugekommen sein.

Es fragt sich jetzt, wie es mit der mit Harnsäure und Monokaliumurat in Gleichgewicht sich befindenden Lösung steht.

Die Versuche mit langer Schütteldauer ergaben beim Zusammenbringen von einerseits Monokaliumphosphat mit Monokaliumurat, andererseits Dikaliumphosphat mit Harnsäure folgendes.

Lösung von  $KH_2PO_4$  mit Monokaliumurat (Versuch 5), Harnsäuregehalt der Endlösung 0,227 g pro Liter,  $p_H^+ = 6,76$ .

Lösung von  $K_2HPO_4$  mit Harnsäure (Versuch 4), Harnsäuregehalt der Endlösung 0,3594 g pro Liter,  $p_H^+ = 7,32$ .

Mit kurzer Schütteldauer aber:

Lösung von  $KH_2PO_4$  mit Monokaliumurat (Versuch 6), Harnsäuregehalt der Endlösung 0,261 g pro Liter,  $p_H^+ = 6,18$ .

Lösung von  $K_2HPO_4$  mit Harnsäure (Versuch 7), Harnsäuregehalt der Endlösung 1,3448 g pro Liter,  $p_H^+ = 7,31$ .

Auch hier also die größten Differenzen in den Versuchen mit Dikaliumphosphat und Harnsäure. Weil die Acidität in Versuch 7 nahezu gleich der in Versuch 4 ist, so ist die große Löslichkeit wieder der größeren Löslichkeit des nicht stabilen Monokaliumurats zuzuschreiben.

Die mit Harnsäure und stabilem Monokaliumurat in wahren Gleichgewicht sich befindende Lösung hat zuerst wieder die konstanten Konzentrationen der nicht dissoziierten Verbindungen. Also sind wieder  $1,363 \times 10^{-4}$  nicht dissoziierte Harnsäuremolekeln pro Liter gelöst.

Für Monokaliumurat gibt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{1}{148} \times (1 - 0,948) K = \left( \frac{1}{148} \times 0,948 \right)^2.$$

(Denn nach Gudzent ist in der gesättigten wässrigen Lösung eine Molekel Monokaliumurat in 148 l gelöst.)

Die Konzentration des nicht dissoziierten Salzes ist

$$\left( \frac{1 - 0,948}{148} \right) = 3,51 \times 10^{-4}.$$

Nicht dissoziierte Molekeln im ganzen

$$1,363 \times 10^{-4} + 3,51 \times 10^{-4} = 4,873 \times 10^{-4} \text{ Mol.}$$

Wir wollen nun für die Wasserstoffionenkonzentration wieder eine (ziemlich willkürliche) Annahme machen und diese gleich 6,80 setzen.<sup>1)</sup> Wir haben dann wieder  $\left(\frac{0,095}{6640}\right)^2 = 10^{-6,8} \times [U]$ , also  $[U] = 0,00129 \text{ Mol.}$  Im ganzen  $4,873 \times 10^{-4} + 12,9 \times 10^{-4} = 17,773 \times 10^{-4} \text{ Mol.}$  oder 0,299 g Harnsäure pro Liter.

Den  $K_2O$ -Gehalt wollen wir annähernd aus der Acidität und dem Harnsäuregehalt berechnen. Die Acidität  $p_H^+ = 6,80$  gibt uns zuerst die Menge  $K_2O$ , die als Phosphat anwesend sein muß. Die Figur 2 gibt an, daß pro Liter 366 ccm NaOH 0,1131 normal, also 243,4 ccm KOH 0,1701 normal bei einem  $p_H^+ = 6,80$  benötigt sind. Das sind 0,0207 Moleküle  $K_2O$  pro Liter.

Nehmen wir an, daß  $17,773 \times 10^{-4} - 1,363 \times 10^{-4}$  Molekeln Kaliumurat pro Liter gelöst sind, daß also neben nicht dissoziierter Harnsäure nur Kaliumurat gelöst ist, so ergeben sich hieraus  $8,2 \times 10^{-4}$  Molekeln  $K_2O$  pro Liter. Im ganzen haben wir dann eine  $K_2O$ -Konzentration von 0,02152 Mol. pro Liter. Die Gleichgewichtslösung wäre dann gegeben durch folgende Zusammensetzung:

$K_2O$	0,0215 Mol.
HU	0,00178 „
$P_2O_5$	0,0146 „
$H_2O$	55,55 „

Und auf 100000 38,67 Mol.  $K_2O$ , 3,20 Mol. Harnsäure und 26,3 Mol.  $P_2O_5$ .

Figur 9 gibt eine etwas schematische Darstellung der Löslichkeitskurven für Harnsäure und Monokaliumurat (bei konstanter Phosphorsäurekonzentration). Dem Punkte A entspricht die nonvariante Lösung im Gleichgewicht mit Harnsäure und Monokaliumurat. Die Löslichkeit der Harnsäure in der reinen Phosphorsäurelösung ist durch C gegeben.

Versuch 8 gibt uns die Richtung der Löslichkeitskurve

<sup>1)</sup> 6,18 (Versuch 6) ist doch wohl eine entschieden zu hohe Acidität.



des Monokaliumurats an. Die übrigen Versuche sind auch in der Figur angegeben.

Dabei springt die Übersättigung in Versuch 7. sofort in die Augen. Die Lösungen der Versuche 1 und 2 liegen ziemlich auf der Harnsäurekurve. Die Lösungen 4, 5, 6, 7, 9, 10 und 11

hätten alle mit Lösung A zusammenfallen sollen.

Die Bedeutung der Figur ist im übrigen ganz derjenigen der Versuche mit den entsprechenden Natriumverbindungen analog.

Wir wollen zum Schluß noch die Resultate unserer wenigen Versuche mit verschiedenen konzentrierten Lösungen von Dikaliumphosphat mitteilen.

Löslichkeitsversuche mit Dikaliumphosphat.

Etwa 150 g Dikaliumphosphat (Kahlbaum) wurden zu einem Liter gelöst.

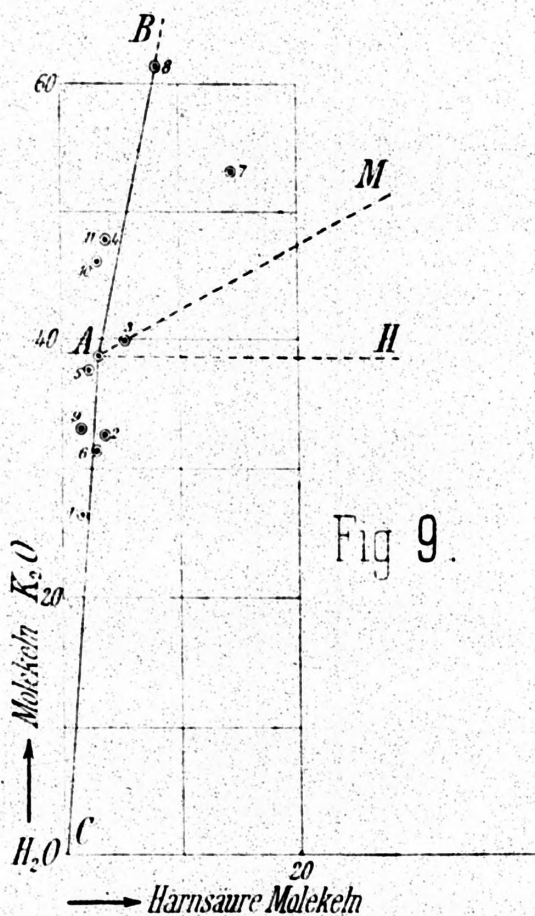


Fig 9.

Analyse dieser Lösung: Phosphorsäurebestimmung:

1. 9,12 g Lösung gaben 0,7662 g  $Mg_2P_2O_7$ , also 5,356 %  $P_2O_5$ .
2. 9,295 » » » 0,7808 » » » 5,356 % »

Kaliumoxydbestimmung:

1. 10,695 g Lösung gaben 1,1735 g KCl, also 6,931 %  $K_2O$ ,
2. 10,980 » » » 1,2036 » » » 6,921 % »

Im Mittel 5,356 %  $P_2O_5$  und 6,926 %  $K_2O$ .

Auf 1000 g Lösung 0,3773 Grammolekeln  $P_2O_5$  und 0,7351 Molekeln  $K_2O$ . Weiter wurde dasselbe Harnsäurepräparat von den anderen Versuchen (Kahlbaum) verwendet.

Folgende 6 Versuche wurden angestellt (immer bei 18°).

Versuch 1. 1,4010 g Harnsäure, 182,32 g Wasser und 4,410 g der Dikaliumphosphatlösung 10 Tage geschüttelt. Nach Ablauf der Schüttelzeit als Bodenkörper Harnsäure und deutliche, ziemlich große mikroskopische Nadeln.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 35,58 g Lösung, 24,90 ccm  $H_2SO_4$  (0,09506 norm.), 19,10 ccm NaOH (0,1070 norm., 1 ccm mit Methylorange titriert äquivalent mit 1,135 ccm  $H_2SO_4$ ), 0,3603 g Harnsäure pro 1000 g Lösung.

Kaliumoxydbestimmung: 41,013 g Lösung gaben 0,0806 g KCl, also auf 1000 g Lösung 1,241 g  $K_2O$ .

Die feste Phase wurde abzentrifugiert, mit Alkohol-Wasser gewaschen, zum Schluß mit absolutem Alkohol behandelt und getrocknet (60°). Die Analyse ergab folgendes: Harnsäurebestimmung: 0,1242 g, 36,10 ccm  $H_2SO_4$ , 7,37 ccm NaOH, 89,2% Harnsäure.  $K_2O$ -Bestimmung: 0,2184 g gaben 0,0310 g KCl, also 8,97%  $K_2O$ . Das Molekularverhältnis ist 0,5306 Mol. Harnsäure und 0,0952 Mol.  $K_2O$ . Aus dieser Analyse ergibt sich für die Zusammensetzung der Lösung 0,922 g  $K_2O$  auf 1000 g Lösung.<sup>1)</sup>

Versuch 2. 1,5996 g Harnsäure, 177,765 g Wasser und 9,000 g der Dikaliumphosphatlösung 10 Tage geschüttelt. Am Ende der Schüttelzeit als Bodenkörper Harnsäurekristalle, welche alle von einer anderen Masse umhüllt waren.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 43,39 g Lösung, 27,57 ccm  $H_2SO_4$ , 16,10 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,855 g Harnsäure.

Kaliumoxydbestimmung: 42,871 g Lösung gaben 0,2095 g KCl, also auf 1000 g Lösung 3,087 g  $K_2O$ .

Versuch 3. 1,7364 g Harnsäure, 159,83 g Wasser und 17,27 g der Dikaliumphosphatlösung während 10 Tage geschüttelt. Am Ende der Schüttelzeit bestand die feste Phase aus deutlichen Nadeln. Harnsäure war mikroskopisch nicht zu erkennen.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 49,755 g Lösung, 20,19 ccm  $H_2SO_4$ , 15,11 ccm NaOH, also 0,2432 g Harnsäure pro 1000 g Lösung.

Kaliumoxydbestimmung: 29,852 g Lösung gaben 0,2681 g KCl, also 5,674 g  $K_2O$  pro 1000 g Lösung.

Die feste Phase wurde auch analysiert wie oben. 0,1062 g, 30,80 ccm  $H_2SO_4$ , 6,92 ccm NaOH, also 86,27% Harnsäure. Kaliumoxydbestimmung: 0,2021 g gaben 0,0381 g KCl, also 11,91%  $K_2O$ . Das molekulare Ver-

<sup>1)</sup> Aus dem Harnsäuregehalt der Lösung läßt sich die Menge ungelöster Harnsäure berechnen, daraus ergibt sich die  $K_2O$ -Menge, die in die festen Phasen übergegangen ist, und weil der ursprüngliche gesamte  $K_2O$ -Gehalt bekannt ist, kennt man auch den  $K_2O$ -Gehalt der Lösung am Ende des Versuches. Für die Berechnung der molekularen Zusammensetzung der Lösung wurde womöglich von den Analysen der festen Phasen ausgegangen, weil diese wahrscheinlich zu den genauesten Resultaten führten.

hältnis ist demnach: 0,5133 Mol. Harnsäure auf 0,1264 Mol.  $K_2O$ . Diese Zusammensetzung der festen Phasen gibt für den  $K_2O$ -Gehalt der Lösung 5,44 g pro 1000 g Lösung.

Versuch 4. 1,5316 g Harnsäure, 149,678 g Wasser und 27,085 g der Dikaliumphosphatlösung während 10 Tagen geschüttelt. Am Ende der Schüttelzeit bestand die feste Phase aus deutlichen Nadeln.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 58,61 g Lösung, 20,00 ccm  $H_2SO_4$ , 13,51 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,3175 g Harnsäure.

Kaliumoxydbestimmung: 15,89 g Lösung gaben 0,2438 g KCl, also pro 1000 g Lösung 9,69 g  $K_2O$ .

Analyse der festen Phasen: Harnsäurebestimmung: 0,0916 g, 32,90 ccm  $H_2SO_4$ , 11,25 ccm NaOH, 87,76 % Harnsäure.  $K_2O$ -Bestimmung: 0,0862 g gaben 0,0152 g  $K_2O$ , also 11,14 %  $K_2O$ . Das molekulare Verhältnis ist 0,522 Mol. Harnsäure auf 0,1182 Mol.  $K_2O$ . Die Analyse der festen Phasen gibt für den  $K_2O$ -Gehalt der Lösung 9,56 g  $K_2O$  pro 1000 g.

Versuch 5. 1,7646 g Harnsäure, 115,215 g Wasser und 82,975 g der Dikaliumphosphatlösung 10 Tage geschüttelt. Am Ende der Schüttelzeit bestand die feste Phase aus sehr feinen Nadeln, die ganze Masse war zu einem gallertigen Gebilde zusammengeballt.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 52,98 g Lösung, 20,19 ccm  $H_2SO_4$ , 15,92 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,159 g Harnsäure.

Kaliumoxydbestimmung: 4,513 g Lösung gaben 0,1990 g KCl, also 27,86 g  $K_2O$  auf 1000 g Lösung.

Die Analyse der festen Phasen ergab folgendes: Harnsäurebestimmung: 0,0374 g, 15,03 ccm  $H_2SO_4$ , 6,80 ccm NaOH, 78,05 % Harnsäure:  $K_2O$ -Bestimmung: 0,0274 g gaben 0,0084 g  $K_2O$ , also 19,37 %  $K_2O$ . Das molekulare Verhältnis ist 0,464 Mol. Harnsäure und 0,2055 Mol.  $K_2O$ . Diese Zusammensetzung gibt für den  $K_2O$ -Gehalt der Lösung 26,87 g  $K_2O$  pro 1000 g.<sup>1)</sup>

Versuch 6. 1,7775 g Harnsäure, 30,607 g Wasser, 165,255 g der Dikaliumphosphatlösung 10 Tage geschüttelt. Am Ende der Schüttelzeit bestand die feste Phase aus sehr kleinen kugeligen Aggregaten mit anscheinend radiärer Struktur, mit Salzsäure gaben diese Harnsäurekryställchen.

Analyse der Endflüssigkeit: Harnsäurebestimmung: 45,185 g Lösung, 20,01 ccm  $H_2SO_4$ , 16,90 ccm NaOH, pro 1000 g Lösung 0,0725 g Harnsäure.

Kaliumoxydbestimmung: 2,9874 g Lösung gaben 0,2766 g KCl, also pro 1000 g Lösung 58,49 g  $K_2O$ .

Analyse der festen Phase. Harnsäurebestimmung: 0,1723 g, 49,97 ccm  $H_2SO_4$ , 13,73 ccm NaOH, Harnsäure 79,7 %.  $K_2O$ -Bestimmung: 0,3348 g gaben 0,1133 g KCl, also 21,40 %  $K_2O$ . Das molekulare Verhältnis ist

<sup>1)</sup> Also eine Differenz von 0,1 %  $K_2O$ . Diese Differenz ist bei der kleinen zur Analyse zur Verfügung stehenden Menge der festen Phasen sehr genügend.



0,474 Mol. Harnsäure auf 0,227 Mol.  $K_2O$ . Diese Zusammensetzung gibt für die Lösung 56,20 g  $K_2O$  auf 1000 g. Die Differenz ist hier größer (0,22%), die  $K_2O$ -Bestimmung in der sehr phosphorsäurereichen Lösung hat wahrscheinlich zu einem zu hohen Wert geführt.

Zum Schluß sei mitgeteilt, daß die mit Alkohol-Wasser gewaschenen festen Phasen, welche sodann bei 60° getrocknet waren, mikroskopisch nicht die geringste Änderung zeigten. Folgende Tabelle gibt nun die Resultate der 6 Versuche. Der  $K_2O$ -Gehalt der Lösung ist dabei aus der Zusammensetzung der festen Phase berechnet. Bei Versuch 2 wurde keine Analyse der festen Phasen gemacht, die Zusammensetzung der Lösung wurde hier aus der Analyse der Lösung berechnet; nach Analogie mit den Versuchen 1 und 3 wurde dabei aber eine Korrektur angebracht, statt 3,087 pro 1000 g wurden 2,32 g  $K_2O$  pro 1000 g Lösung angenommen.<sup>1)</sup>

Tabelle VI.

Ver- such Nr.	Zusammensetzung der Lösung. Auf 100000 Molekeln			Zusammensetzung der festen Phasen. Auf 1 Mol. Harn- säure Moleküle $K_2O$	Mikroskopisch
	Mol. $K_2O$	Mol. Harn- säure	Mol. $P_2O_5$		
1	17,65	3,85	16,07	0,18	Harnsäure und Nadeln
2	44,54	9,23	32,9	—	Harnsäure mit einer an- deren Masse umhüllt
3	105,0	2,63	66,9	0,25	Nadeln
4	185,6	3,45	105,8	0,23	
5	535,4	1,81	297,0	0,44	sehr feine Nadeln
6	1173,0	0,84	627,1	0,48	kleine Kugeln mit radi- ärer Struktur

Die Projektionen der Versuche haben wir in Fig. 10 eingetragen.<sup>2)</sup> Die Versuche 1, 2, 3 und 4 haben als zwei feste Phasen Harnsäure und Monokaliumurat. Bei Versuch 2 ist aber sicher von einem Gleichgewicht nicht einmal die Rede, denn die Harnsäurekrystalle waren alle von einer gallertigen Masse

<sup>1)</sup> Also eine Korrektur von 0,08%.

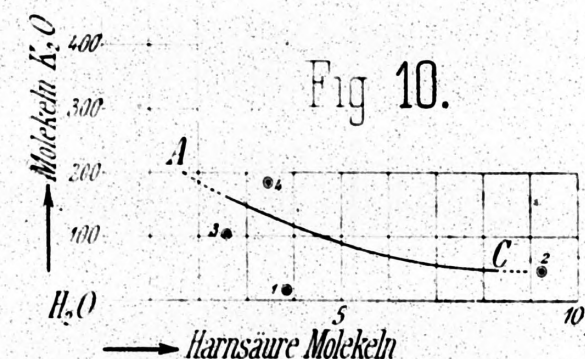
<sup>2)</sup> In Figur 10 ist wieder wie in Fig. 8 die Ordinate stark verkleinert.

umhüllt. Aus den Analysen und aus der mikroskopischen Betrachtung würde hervorgehen, daß in den Versuchen 5 und 6 nur eine feste Phase und zwar Monokaliumurat als Bodenkörper vorhanden war. Dann sind in der Figur die Punkte 5 und 6 nur die Projektionen von zwei Punkten der Monokaliumurat-löslichkeitsfläche, also sind es nicht die Projektionen von zwei Punkten der Schnittlinie der genannten Fläche mit der Dikaliumuratlöslichkeitsfläche. Diese Schnittkurve und also auch deren Projektion ist also noch nicht bekannt.

Wir haben in der Figur die Projektion der Harnsäure-Monokaliumuratkurve angedeutet, die gefundenen Harnsäurekonzentrationen sind aber sicher zu hoch. Zu dieser Kurve gehören die Schnittpunkte der Harnsäure- und Monokaliumuratlöslichkeitskurven, welche für eine bestimmte  $P_2O_5$ -Konzentration gefunden

werden, also auch der Punkt A aus Figur 9. Für diesen Punkt wurde auf eine  $P_2O_5$ -Konzentration von 26,3 Mol. 3,20 Mol. Harnsäure berechnet.

Die Kurve CA wird in der Grundfläche des



Tetraeders in dem Punkte, der die Zusammensetzung der Lösung im Gleichgewicht mit Harnsäure und Monokaliumurat darstellt, anfangen. Dieser Punkt wird wohl, wie bei dem Natriumsystem, sehr nahe dem Löslichkeitspunkt der Harnsäure in reinem Wasser gelegen sein. Auf der anderen Seite endet die Kurve CA dort, wo eine neue feste Phase hinzukommt; diese kann aber wohl nicht Dikaliumurat sein, denn Harnsäure und Dikaliumurat sind wohl nie nebeneinander existenzfähig, aber es kann z. B. ein anderes Hydrat von Monokaliumurat oder auch Monokaliumphosphat sein.

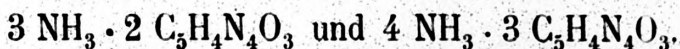
Von der Kurve Mono- und Dikaliumurat ist nichts bekannt, sie muß auf der Basis des Tetraeders dort, wo die Lösung

mit den zwei genannten Salzen in Gleichgewicht ist, anfangen: andererseits aber dort, wo eine neue feste Phase, sei es ein anderes Hydrat von z. B. Dikaliumurat, sei es Dinatriumphosphat, auftritt, enden.

### Zusammenfassung.

Zweck der Untersuchung war, über das Verhalten von Harnsäure und den Natrium- und Kaliumuraten in Lösungen verschiedener Acidität in Anschluß an die Untersuchungen von His und Paul, Gudzent u. a., und unsere Untersuchungen über die Harnacidität näher Kenntnis zu erhalten.

Es wurde zuerst eine kurze Übersicht über die Literatur gegeben. Aus den früheren Untersuchungen von Bensch, Bence Jones, William Roberts u. a. hatte sich ergeben, daß die Harnsäure verschiedene Salze zu liefern imstande ist, und zwar kann ein oder können zwei Wasserstoffatome der Harnsäuremolekel von Natrium- oder Kaliumatomen substituiert werden. Von Ammoniak scheint das Diammoniumurat nicht leicht gebildet zu werden, vielleicht bestehen aber neben Monoammoniumurat noch andere Ammoniakverbindungen:



Außer diesen Uraten besteht eine dritte Art, welche auf zwei Harnsäuremolekeln ein Atom Kalium oder Natrium (vielleicht auch Ammonium) enthält (Bence Jones, William Roberts): diese dritte Art liegt in dem sogenannten Seditum lateritium vor.

Die Ausscheidung der Harnsäure in festem Zustand aus Lösungen wird je nach Umständen als Harnsäure, als Quadriurat, als Mono- oder als Dimetallurat stattfinden.

Es fragt sich, aus welchen Lösungen die Harnsäure als solche, bzw. als Quadriurat, bzw. als Mononatrium- resp. Monokaliumurat zum Vorschein kommt, weiter, wie groß die Harnsäurelöslichkeiten in den verschiedenen Fällen sind.

Es war von vornherein zu erwarten, daß die Acidität der Lösung einen bedeutenden Einfluß auf die Art der Harnsäureabscheidung, sowie auf die Harnsäurelöslichkeit haben würde.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Z. B. sei mitgeteilt, daß ein durch reichlichen Gebrauch von



Man hat nun in den Phosphaten ein Mittel, die Acidität einer Lösung beliebig zu variieren zwischen Grenzen, welche diejenigen, die im Organismus vorkommen, weit überragen. Im Anschluß an unsere frühere Untersuchung über die Acidität von Phosphorsäurelösungen, welchen steigende Mengen Alkali zugesetzt werden, haben wir nun versucht, das Verhalten der Harnsäure in diesen Phosphatlösungen zu studieren.

Vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichte gehört das System zu denjenigen mit vier Komponenten; als solche haben wir  $P_2O_5$ -,  $Na_2O$ - (oder  $K_2O$ -) Harnsäure und Wasser gewählt.

Zuerst wurde aber bei konstanter Phosphorsäurekonzentration gearbeitet, sodaß das System als ein aus drei Komponenten bestehendes aufgefaßt werden kann.

Zu der graphischen Darstellung der Löslichkeitsverhältnisse wurde ein Tetraeder mit gradwinkliger Basis angenommen; die den geraden Raumwinkel bildenden Kanten wurden gleich gewählt. Die drei Kanten am geraden Winkel sind alle 100000 Einheiten lang. Die Summe der drei Senkrechten von einem Punkte auf die drei den geraden Raumwinkel umgebenden Flächen, vermehrt um die Verlängerung einer der Senkrechten bis zum Schnittpunkt mit der dem geraden Raumwinkel gegenüberliegenden Fläche, ist dann immer 100000. Wir haben nun stets die Konzentrationen der Lösungen in Molekeln und zwar auf eine Gesamtsumme von 100000 berechnet. Die  $P_2O_5$ -Konzentration wurde dann senkrecht auf der Basis, die Harnsäure-, sowie die  $Na_2O$ - (resp.  $K_2O$ -) Konzentration senkrecht zu den vertikalen Flächen, die den geraden Raumwinkel begrenzen, gemessen, die Verlängerung einer dieser Senkrechten bis zu der dem geraden Raumwinkel gegenüberliegende Fläche gibt sodann die Wasserkonzentration. Die genannte Untersuchung bei konstanter Phosphorsäurekonzentration bezieht sich also auf einen horizontalen, der betreffenden Phosphorsäurekonzentration entsprechenden Querschnitt durch das Tetraeder.

---

Vichywasser alkalischer Harn nach dreiviertelstündigem Schütteln bei  $18^\circ$ , mit Harnsäure pro Liter 0,819 g Harnsäure löste. Ein normaler saurer Harn, bis zu demselben spezifischen Gewichte verdünnt, löste in derselben Zeit ( $18^\circ$ ) nur 0,128 g pro Liter.

Nach der Phasenregel bilden nun bei diesen Vierkomponentensystemen die Punkte, die der Zusammensetzung von Lösungen, welche mit einer festen Phase im Gleichgewicht sind, entsprechen, eine Fläche; bei konstanter Phosphorsäurekonzentration also eine Kurve (die Schnittkurve der betreffenden Löslichkeitsfläche mit der für die bestimmte Phosphorsäurekonzentration angebrachten Schnittfläche). Ferner bilden die Punkte, die der Zusammensetzung von Lösungen, welche mit zwei festen Phasen im Gleichgewicht sind, entsprechen, eine Kurve: bei konstanter Phosphorsäurekonzentration existiert somit nur eine einzige derartige Lösung.

Bei konstanter Phosphorsäurekonzentration und zwar bei derselben, welche bei unseren früheren Versuchen gebraucht wurde und die als eine mittlere Harnphosphorsäurekonzentration betrachtet werden kann, wurde nun eine Reihe von Löslichkeitsversuchen ausgeführt.

Es zeigte sich hier, wie bei allen weiteren Versuchen, daß die Harnsäure leicht zu Übersättigung Veranlassung gibt, andererseits bei längerer Versuchsdauer, zumal bei Luftzutritt, aber leicht zersetzt wird. Die Übersättigungserscheinungen werden wahrscheinlich zum Teil durch die metastabilen Lactamate (von Gudzent angegeben) erklärt.

Versucht wurde bei der betreffenden Phosphorsäurekonzentration (2,076 g  $P_2O_5$  pro Liter), die mit Harnsäure und Mononatriumurat in Gleichgewicht sich befindende Lösung aufzusuchen. Dabei wurde aber nicht dieselbe Lösung erhalten, wenn Lösung von  $NaH_2PO_4$  mit Natriumurat oder Lösung von  $Na_2HPO_4$  mit Harnsäure geschüttelt wurde.

Deshalb wurde die Gleichgewichtslösung aus den Bestimmungen und mit Hilfe der Gudzentschen und His und Paulschen Löslichkeitsbestimmungen berechnet. Auf 100000 Molekeln wurde die Zusammensetzung berechnet auf 34,2 Mol.  $Na_2O$ , 1,76 Mol. Harnsäure, 26,3 Mol.  $P_2O_5$ .

Da weiter die Löslichkeit der Harnsäure in der  $Na_2O$ -freien Lösung (mit derselben Phosphorsäurekonzentration) berechnet werden konnte und auch eine Löslichkeitsbestimmung des Mononatriumurats vorlag, konnten die Löslichkeits-

kurven der Harnsäure und des Mononatriumurats angegeben werden.

Die Bedeutung des also erhaltenen Diagramms wurde besprochen, es wurde betont, daß das ganze Verhalten der Lösungen dieser Phosphorsäurekonzentration in bezug auf die festen Phasen, welche zur Abscheidung kommen und die Menge derselben, sowie die Harnsäuregehalte der Endlösungen sich mittels dieses Diagramms Voraus sagen lassen.

Dasselbe wurde auch für die Kaliumverbindungen abgeleitet. Die Gleichgewichtslösung wurde hier berechnet auf 38,67 Mol.  $K_2O$ , 3,20 Mol. Harnsäure und 26,3 Mol.  $P_2O_5$ .

Die gefundenen Resultate geben nun eine Übersicht über das Verhalten im Harn. Jedoch werden die Erscheinungen hier durch Änderungen im Phosphorsäuregehalt, durch das Auftreten von Neutralsalzen (z. B.  $NaCl$ ), sowie von kolloidalen Bestandteilen wenigstens bisweilen weniger durchsichtig. Die kolloidalen Bestandteile können die Verzögerungen bei der Gleichgewichtseinstellung, die auch ohne diese oft sehr bedeutend sind, noch merklich verstärken.

Das im Harn so oft auftretende *Sedimentum lateritium*, das also wesentlich aus Quadriurat besteht, zeigte sich im System Natrium- oder Kaliumoxyd, Phosphorsäure, Harnsäure und Wasser als metastabil, was durch spezielle Versuche bestätigt wurde. Im Harn zeigte es sich bisweilen etwas beständiger.

Das Entstehen des Quadriurats wurde näher studiert und es zeigte sich, daß es oft in den Fällen, wo infolge schneller Abkühlung eine ziemlich schnelle Harnsäureausfällung stattfinden muß, zum Vorschein kommt. Auf diese Weise konnte es von Roberts künstlich dargestellt werden. Wir haben gezeigt, daß es durch Behandlung einer siedenden Lösung von Natriumphosphat von einer Acidität wie diejenige der 3%igen Kaliumacetatlösung Roberts', mit Harnsäure, heiß Filtrieren und Abkühlung ebensowohl bereitet werden kann.

Es läßt sich noch auf eine andere Weise, die dem Entstehen im Harn wahrscheinlich nahe steht, darstellen. Eine auf 40° erwärmte Kaliumphosphatlösung von einer Acidität, wie sie im mittelsauren Harn vorliegt, mit einer ziemlich starken



Monokaliumuratlösung, ebenfalls auf 40° erhitzt, vermischt, gibt beim Abkühlen eine reichliche Abscheidung von Kaliumquadriurat.

Es wurde weiter eine Reihe von Löslichkeitsversuchen im System Natriumoxyd-Harnsäure und Wasser ausgeführt. Hierdurch wurde die Löslichkeitskurve für das Mononatriumurat über eine ziemlich große Strecke bestimmt. Es zeigte sich, daß das Dinatriumurat selbst bei verhältnismäßig stark alkalischen Lösungen als feste Phase nicht auftritt.

Dann wurden Reihen von Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Phosphorsäurekonzentrationen ausgeführt, wodurch der Verlauf der Löslichkeitskurven für Harnsäure neben Mononatrium (resp. Kalium) urat, und für Mono- neben Dinatriumurat angedeutet werden konnte.

---

**Bemerkung zu den Arbeiten von E. Schulze und G. Trier:  
«Über die in den Pflanzen vorkommenden Betaine» und  
«Über das Stachydrin usw.».**

Von  
**R. Engeland.**

---

(Der Redaktion zugegangen am 28. Juni 1910.)

---

In einem am 10. Februar 1909 in der Gesellschaft zur Beförderung der gesamten Naturwissenschaften zu Marburg gehaltenen Vortrag, der im Mai 1909 im Druck erschienen ist, hatte ich auf die Möglichkeit der Entstehung des in den Pflanzen weitverbreiteten Betains und anderer methylierter Aminosäuren aus den Spaltungsprodukten des Eiweißes hingewiesen. Diese Ansicht habe ich ferner in einer in den Berichten der deutschen chem. Gesellschaft erschienenen Arbeit<sup>1)</sup> vertreten, gegenüber der alten Anschauung der Entstehung aus dem Cholin des Lecithins.<sup>2)</sup> In einer Abhandlung, die im Oktoberheft des Archivs der Pharmacie abgedruckt ist,<sup>3)</sup> habe ich meine Anschauung des näheren ausgeführt und

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Gesellsch. 1909, S. 2968 ff.

<sup>2)</sup> Biochemie der Pflanzen von F. Czapek, Bd. II, S. 180.

<sup>3)</sup> Archiv d. Pharmacie, Bd. CCXLVII, S. 463.