

Notiz zur Frage der Quadriurate.

Von
W. E. Ringer.

(Aus dem physiologischen Laboratorium der Universität Utrecht.)
(Der Redaktion zugegangen am 15. August 1911.)

Die Abhandlungen von Rudolf Kohler¹⁾ über die Frage der Quadriurate veranlassen mich zu einigen Bemerkungen.

Kohler findet, daß bei der Darstellung der Quadriurate nach der Acetatmethode die Zusammensetzung der gebildeten Sedimente je nach der der Lösungen wechselt. Das Verhältnis von Harnsäure zu Base konnte jeden Wert haben; aus 3–5%igen Acetatlösungen erhält man Sedimente mit der Zusammensetzung des Quadriurats (wenigstens annähernd), aus 10%iger Lösung Monometallurat mit meistens etwas zuviel Base. Die Produkte, deren Zusammensetzung der des Monometallurats entspricht, wurden auch von Wasser zersetzt. Die Erklärung für diese Reaktion mit Wasser suchte Kohler in adsorbierter Essigsäure. Frisch gefälltes, mit 10%iger, mit einer Spur Essigsäure angesäuerter Acetatlösung geschütteltes Mononatriumurat zeigte Zersetzung mit Wasser.

In seiner zweiten Abhandlung glaubt Kohler den Beweis für die Nichtexistenz des Quadriurats gebracht zu haben. Er zeigt nämlich, daß die Löslichkeit der Harnsäure in reinem Wasser durch Zugabe eines Urats abnimmt.

Daß nun aber die adsorbierte Säure jedenfalls nicht immer als Erklärung für die Wasserzersetzlichkeit herangezogen werden kann, geht schon aus einer Arbeit von Tunnicliffe und Rosenheim²⁾ hervor. Diese Autoren konnten Sedimente mit

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 360 (1910); Bd. 72, S. 169 (1911).

²⁾ The Lancet, 78, I, 1708 (1900). Kohler zitiert diese Arbeit in seiner ersten Abhandlung gar nicht.

den Eigenschaften der Quadriurate darstellen, indem sie eine kochend gesättigte, sodann filtrierte Monometalluratlösung bei Siedehitze mit Harnsäure sättigten, wieder filtrierten und mit Eis kühlten. Die Sedimente zersetzten sich mit Wasser und hatten 30,53% «freie» und 52,00% «gebundene» Harnsäure, resp. 31,40% und 47,56%. Hier kann doch von einer Säureadsorption nicht die Rede sein.

Ich habe im übrigen die aus Acetatlösungen hergestellten Quadriurate öfters mit Alkohol von 60% so lange gewaschen,¹⁾ daß später beim Kochen mit Wasser oder auch mit verdünnter Schwefelsäure sich keine Spur Essigsäure nachweisen ließ. Dennoch hatten die Präparate ihre Zersetzlichkeit mit Wasser nicht eingebüßt. Die 3% ige Acetatlösung, die anfangs alkalisch war, hatte nach der Behandlung mit Harnsäure und nach dem Absetzen des Quadriurats eine Wasserstoffionenkonzentration von $7,08 \times 10^{-7}$ ($p_H = 6,15$). Die Zusammensetzung, welche etwas wechselte, war in einem Falle z. B. 0,2232 K-Atome auf 0,499 H₂U-Molekeln.

Während also adsorbierte Säure nicht für jedes Quadriurat die eigentümliche Reaktion mit Wasser bedingt, so ist doch auch der oben genannte Beweis Kohlers für die Nichtexistenz der Quadriurate noch nicht zwingend. Sehen wir ab von seinen experimentellen Schwierigkeiten, wodurch die Löslichkeitsabnahme weit über die erwartete hinausgeht, so hat er doch nur bewiesen, daß bei 18° sich keine besondere Verbindung zwischen Harnsäure und primärem Urat bildet. Es könnte aber sein, daß bei dieser Temperatur die Bindung nur in so unbedeutendem Maße zustande käme, daß dadurch die Löslichkeit der Harnsäure nur unmerklich beeinflusst würde; hat es sich doch immer gezeigt, daß Quadriurate bei gewöhnlicher Temperatur bei Gegenwart von Lösung wenig beständig sind.

Die wechselnde Zusammensetzung der Quadriurate ist schon von Tunnicliffe und Rosenheim als Grund für die Nichtexistenz eines wahren Quadriurats angesehen. Diese Autoren fanden aber, daß innige Mischungen von Monometalluraten und

¹⁾ Auf dem Buchnerschen Filtrum unter scharfem Absaugen.

Harnsäure, beide in fein pulverisiertem Zustande, mit Wasser keine Bildung von größeren Harnsäurekryställchen gaben. Sie erklären deshalb die Zersetzung mit Wasser unter der Annahme, daß in den Quadriuraten die Harnsäure amorph und zwar in der Lactimform anwesend wäre. Vom Wasser wird das Urat gelöst und die zurückbleibende Harnsäure geht in die krystallinische Modifikation über.

Die von den genannten Autoren bestimmten Wasserverluste der Quadriurate bei 100° oder 130°, die sie als Grund für ihre Auffassung dieser Urate als Mischungen anführen, können bei der eigentümlichen Beschaffenheit der Urate doch wohl kaum als beweiskräftig angesehen werden: auch die Tatsache, daß sie in der oben von ihnen gefundenen Weise Quadriurate darstellen konnten, ist nicht für die Nichtexistenz dieser Verbindungen beweiskräftig, denn hier bildet sich das Urat nicht in reinem Wasser, sondern in heiß gesättigter Lösung von Monometallurat und Wasser. Wenn Tunnicliffe und Rosenheim also meinen, daß hier Quadriurat in heißem Wasser sich gebildet hätte, während Roberts fand, daß Quadriurate von heißem Wasser sofort zerstört werden, so ist das nicht ganz den Tatsachen entsprechend.

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich über von mir angestellte Löslichkeitsversuche von Uraten und Harnsäure berichtet. Zweck der damaligen Untersuchung war, die Existenzgebiete der verschiedenen Urate und der Harnsäure neben ihren Lösungen zu erforschen. Ein bestimmtes Urat und auch Harnsäure wird im allgemeinen neben einer großen Reihe von Lösungen, mit wechselnder Zusammensetzung und Wasserstoffionenkonzentration bestehen können. Ich glaubte, die Sache vom Standpunkte der heterogenen Gleichgewichtslehre betrachtend, wenigstens für ein bestimmtes System die Existenzgrenzen der in diesem System und bei der bestimmten Versuchstemperatur möglichen festen Phasen bestimmen zu können. Als wichtige feste Phasen glaubte ich die Harnsäure, die Monometallurate und die sogenannten Quadriurate in den Kreis meiner Untersuchungen ziehen zu müssen.

¹⁾ Diese Zeitschrift Bd. 67, S. 332 (1910).

Meine ersten Versuche wurden mit dem System Harnsäure, Na_2O und Wasser angestellt. Die Löslichkeitskurve des Mononatriumurats konnte dabei festgelegt werden, aber als feste Phase wurde niemals eine, die der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Quadriurats entsprach, beobachtet.

Spätere Untersuchungen in den Vierkomponent-Systemen: Harnsäure, Na_2O oder K_2O , P_2O_5 und Wasser gaben in bezug auf das Quadriurat dasselbe Resultat, wenigstens insoweit man als charakteristische Eigenschaft die Bildung von Harnsäurekrystallen mit Wasser ansieht; es wurde wohl in einigen Fällen eine Zusammensetzung der festen Phasen gefunden, welche auf mehr Harnsäure, als mit den sauren Uraten korrespondiert, schließen ließ, ohne daß indes Harnsäure mikroskopisch zu erkennen war. Auch in den Versuchen, in denen von Quadriurat ausgegangen wurde, das ich nach Roberts Angaben darstellte, hatte dieses nach einigem Schütteln bald die Eigenschaft, mit Wasser sich zu zersetzen, verloren, auch wenn es mit der Lösung, aus der es sich abgesetzt hatte, behandelt wurde.

Aus allen genannten Arbeiten geht deutlich hervor, daß Präparate mit den typischen Eigenschaften der Quadriurate keine stabilen Verbindungen sind. Besonders die Wasserzersetzlichkeit zeigen nur die aus mehr oder weniger heißen Lösungen beim Abkühlen gebildeten Salze.

Nun kann man die sogenannten Quadriurate deutlich krystallinisch erhalten: zwar sind die Krystalle leider sehr klein, aber unter Umständen sind sie anscheinend vollkommen homogen. Dabei kann dann die Zusammensetzung stark wechseln.

Ich habe beobachtet, daß die Acetatlösung, die Quadriurat abgesetzt hatte, bei längerem Stehen wieder ein kleines Sediment fallen ließ, aus deutlichen kleinen Nadeln bestehend, die nach dem Auswaschen sich gleichfalls mit Wasser zersetzten. Die Zusammensetzung hatte sich aber nach der Seite des Monokaliumurats verschoben. Auch bei der Darstellung nach der Methode Tunnicliffes und Rosenheims konnten bei vorsichtiger Kühlung krystallinische Produkte erhalten werden. Die Filtrate setzten auch hier bei weiterer Kühlung Sedimente ab, welche sich mehr oder weniger der Zusammensetzung der Mono-

metallurate näherten. So gab eine Darstellung mit KHU und H_2U zuerst eine Spur H_2U mit vielem Quadriurat, das sich mit Wasser zersetzte. Das Filtrat gab weitere Bildung von deutlichen, zu Konglomeraten vereinigten Nadeln, die sich auch mit Wasser zersetzten, ohne aber dabei charakteristische Harnsäurekrystalle zu bilden. Statt dessen erschienen längere Nadeln. Diese zersetzten sich nicht bei weiterem Wasserzusatz, wohl aber mit Säure unter Bildung typischer Harnsäurekrystalle. Die erste «Quadriurat»fraktion hatte folgende Zusammensetzung: 0,2324 K-Atome auf 0,5019 H_2U -Molekeln, die spätere 0,450 K-Atome auf 0,482 H_2U -Molekeln.

Das Auftreten von anscheinend homogenen Uraten so wechselnder Zusammensetzung, wie auch von Tunnicliffe und Rosenheim und Kohler gefunden wurde, legt nun den Gedanken an das Bestehen von Mischkrystallen sehr nahe. Ich habe zurzeit die Untersuchung wegen Zeitmangels nicht weiter fortgeführt, aber es scheint mir doch, daß für die weitere Bearbeitung des Uratproblems die Hypothese des Bestehens von Mischkrystallen (oder festen Lösungen) nützlich sein könnte.

Freilich wird die Untersuchung auf jeden Fall sehr zeitraubend und schwierig sein. Die Krystalle der Urate sind äußerst klein und die krystallographische Bearbeitung entsprechend schwer; dazu kommt die langsame Gleichgewichtseinstellung und die Gefahr der Zersetzung.

Wollte man die Sache von dieser Seite anfassen, so müßte festgestellt werden, welche Krystallarten imstande sind, Stoffmenge isomorph aufzunehmen; es sei von Harnsäure, es sei von Urat bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur. Es könnte dabei natürlich sein, daß nicht alle Modifikationen eines Urats sich dabei gleich verhalten, daß z. B. eine bei höherer Temperatur bestehende Modifikation besonders zur Bildung von Mischkrystallen neigte. Weiteres über die möglicherweise bestehenden Mischungsreihen ist aber noch nicht bekannt.

Die Hypothese scheint aber mit dem eigentlichen Verhalten der Quadriurate gut vereinbar. Nehmen wir an, daß irgend eine Modifikation der Monometallurate, z. B. eine, die bei höherer

Temperatur sich bilden kann, zur isomorphen Aufnahme von Harnsäure befähigt ist, so können bei sachgemäßer Kühlung derartige Mischungen bei gewöhnlicher Temperatur neben ihren Mutterlaugen eine Zeitlang bestehen. Sie sind bei dieser Temperatur aber nicht mit diesen in Gleichgewicht, noch weniger aber mit Wasser. Haben sie sich aus etwas sauren Lösungen gebildet, so daß die Möglichkeit zur Bildung von relativ harnsäurereichen Krystallen vorhanden war, so kann es sein, daß mit Wasser schnelles «Zersetzen» unter Abgabe eines Teils der Harnsäure stattfindet. Vielleicht wandelt sich dabei das Urat in die weniger zur Bildung von Mischkrystallen neigende Modifikation um.

Bei Versuchen bei konstanter Temperatur können sich zwar Mischkrystalle bilden, aber nur solche, die mit der Lösung im Gleichgewicht sind. Sie sind es nicht mit Wasser, aber war die Temperatur die des Arbeitsraumes, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine so starke Gleichgewichtsverschiebung stattfindet, daß dabei Harnsäure abgespalten wird, nicht groß. Tatsächlich wurde eine Wasserzersetzlichkeit nur in den Fällen beobachtet, wo die Urate sich beim Abkühlen abgesetzt hatten. Bei Abkühlung von Lösungen von 37° auf Zimmertemperatur, oder besser auf 0° ist aber Bildung von wasserzersetzlichen «Quadriuraten» schon möglich, man denke nur an die *Sedimenta lateritia*.

Zusammenfassung.

Es wurde betont, daß durch die bisherigen Untersuchungen der Beweis für die Nichtexistenz der Quadriurate nicht erbracht ist.

Es wurde darauf hingewiesen, daß das bisherige Tatsachenmaterial den Gedanken an die Existenz von Mischkrystallen (festen Lösungen) nahe legt. Nimmt man die Existenz von Mischkrystallen an, so kann man das Auftreten von Verbindungen mit den Eigenschaften der Quadriurate erklären, auch ohne die Existenz von wahren chemischen Verbindungen, deren Zusammensetzung derjenigen der Quadriurate entspricht, annehmen zu müssen.
