

Zur Frage der Quadriurate.

Von

W. E. Ringer und J. I. J. M. Schmutzer.

(Aus dem physiologisch-chemischen Laboratorium der Universität Utrecht.)

(Der Redaktion zugegangen am 21. September 1912.)

Vor einiger Zeit¹⁾ hatte der eine von uns darauf hingewiesen, daß durch die Untersuchungen Tunncliffe und Rosenheims²⁾ sowie Kohlers³⁾ der Beweis für die Nichtexistenz der sogenannten Quadriurate nicht gebracht war. Das Hauptargument für diese Nichtexistenz war wohl die sehr wechselnde Zusammensetzung dieser eigentümlichen Urate und nun wurde in der zitierten Notiz von mir betont, daß eben diese wechselnde Zusammensetzung den Gedanken an das Bestehen von Mischkrystallen sehr nahe legt. Weiter wurde gezeigt, daß mittels dieser Mischkrystalle-Hypothese die Eigenschaften der Quadriurate sehr leicht zu erklären seien. Man kann z. B. annehmen, daß unter Umständen bei höherer Temperatur eine Krystallmodifikation von Monometallurat auftreten kann, welche imstande ist, Harnsäure in fester Lösung aufzunehmen oder eine Krystallart von Harnsäure, welche Monometallurat isomorph auflösen kann. Sind diese Krystallarten oder wenigstens diese festen Lösungen bei niedriger Temperatur nicht stabil, so kann man sich vorstellen, daß sie besonders in Gegenwart von Wasser sich leicht zersetzen, wobei das Monometallurat in Lösung geht und die Harnsäure sich absetzt. So ist die am meisten auffällige Tatsache der Wasserzersetzlichkeit wohl ungezwungener erklärt als durch die Annahme Tunncliffe und Rosenheims, die Harnsäure sei in den Quadriuraten amorph, etwa in der Lactimform zugegen, während vom Wasser das Urat gelöst und die Harnsäure in die gewöhnliche krystallinische (Lactamform) Modifikation übergehen würde. Daß die Wasserzersetzlichkeit der Quadriurate auch nicht von adsorbierter Säure (z. B. Essigsäure)

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 75, S. 13.

²⁾ The Lancet, Bd. 78, I., S. 1708 (1900).

³⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 70, S. 360 (1910); Bd. 72, S. 169 (1911).

herrühren kann, wie Kohler vermutet, wurde in der genannten Notiz gezeigt.

Kann man also leicht zur Annahme der Mischkrystalle-Hypothese geführt werden, so ist es sehr schwer, diese Hypothese auf experimentellem Wege zu prüfen. In der genannten Notiz heißt es schon: «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.»

Wir haben jetzt die Frage wieder aufgefaßt und Herr Dr. Schmutzer, Privatdozent der Krystallographie an der hiesigen Universität, nahm jetzt die nicht ganz leichte krystallographische Bearbeitung für seine Rechnung. Wir gingen dabei von folgenden Überlegungen aus. Man kann auf verschiedene Wege Urate erhalten, welche wechselnde Zusammensetzungen haben. Bisweilen zersetzen sich diese Urate mit Wasser oder wässerigen Lösungen unter Bildung von gewöhnlichen Harnsäurekrystallen, aber dieses Verhalten zeigen nur Produkte, welche sich aus wärmeren Lösungen bei Abkühlung abgesetzt haben. Man kann auf keine Weise bei konstanter Temperatur zu Produkten kommen, welche die Zusammensetzung der Lösung auch sei, welche mit Wasser oder Lösungen von anderer Zusammensetzung zur Bildung von Harnsäurekrystallen Veranlassung geben.¹⁾ Die Wasserzersetzlichkeit zeigen also nur Krystalle, welche eine mehr oder weniger große «Spannung» in Gegenwart von Wasser haben. Dagegen scheint aus unseren früheren Untersuchungen hervorzugehen, daß auch bei anscheinendem Gleichgewicht Produkte von einer Zusammensetzung zwischen Monometallurat und Harnsäure auftreten können, ohne daß mikroskopisch Harnsäure zu erkennen ist.²⁾ Weil aber Gleichgewichte bei Harnsäuresystemen nur äußerst schwierig, besonders bei niedriger Temperatur, erreicht werden, so könnte es immerhin sein, daß auch hier kein völliges Gleichgewicht erreicht war. Wir haben uns jedenfalls zurzeit nur zu den bei

¹⁾ Natürlich, wenn man von Zersetzung durch Säure absieht.

²⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 75, S. 16 (1911).

Abkühlung sich bildenden «Quadriuraten» beschränkt, und also sind unsere Präparate den Produkten, wie sie von Roberts beschrieben und dargestellt worden sind und wie sie sich aus Harn bei Abkühlung absetzen, an die Seite zu stellen.

Roberts sowie Tunnicliffe und Rosenheim lösten Harnsäure in Lösungen von Acetat oder von Monometallurat. Man könnte nun die Frage stellen, ist es zur Bildung von Quadriurat immer nötig, daß man von Harnsäure ausgeht, oder kann man auch zu Produkten von denselben Eigenschaften kommen, indem man Lösungen von geeigneter Acidität mit Monometallurat behandelt? In letzterem Falle wird aus dem Urat die Harnsäure je nach der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung zu einem kleinen oder größeren Teil in Freiheit gesetzt, aber vielleicht in einer anderen Modifikation als die gewöhnliche der freien Säure und es schien nicht unwichtig, festzustellen, ob die Bildung der Quadriurate dadurch beeinflußt wird. Wir werden später sehen, daß auch von Monometallurat ausgehend typisches Quadriurat hergestellt werden kann.

Für die Prüfung der Stichhaltigkeit unserer Hypothese war es weiter eine erste Forderung, krystallisierte und zwar möglichst gut krystallisierte Produkte zu erhalten. Dies war durch möglichst langsame Bildung, also äußerst langsame Abkühlung der Lösungen, am ehesten zu erreichen. Dann würde für die Annahme der Existenz einer Mischungsreihe besonders zwingend sein, wenn in einer Reihe von Produkten mit z. B. zunehmendem Kaliumgehalt die Krystalle sich in bezug auf ihren Habitus oder ihre physikalischen Eigenschaften allmählich änderten, ohne in eine andere Symmetrieklasse überzugehen. Natürlich mußte die Homogenität der Krystalle oder Krystallkomplexe in erster Linie nach Möglichkeit festgestellt sein. War dann einmal die Existenz von Mischkrystallen dargetan, so war es erwünscht, zu erforschen, zu welchem Krystalltypus, es sei von Harnsäure, es sei von Urat, die Mischungsreihe gehörte, mit anderen Worten, es mußte untersucht werden, ob die Quadriuratkryrstalle zu einem schon bekannten Typus von Harnsäure- oder Monometalluratkryrstallen gehörten, oder ob Harnsäure oder Monometallurat unter Umständen in solch einem Typus auftreten können, während

dieser dann bei gewöhnlicher Temperatur vielleicht nicht stabil war. Nachdem also durch diese Überlegungen die experimentellen Aufgaben gestellt worden waren, mußte gesehen werden, inwieweit sie ausführbar seien.

Es zeigte sich schon bald, daß, wie langsam die Abkühlung der Lösungen und somit die Bildung der Krystalle auch vonstatten ging, die letzteren nur mikroskopische Dimensionen erhielten und daß somit von einer genauen Bestimmung der Symmetrieelemente und somit des Krystallsystems auch im entferntesten nicht die Rede sein konnte. Ebensovwenig konnten physikalische Konstanten bestimmt werden, und so war es nicht möglich, eventuelle Änderungen von einer oder mehreren Konstanten mit Änderung in der Zusammensetzung festzustellen. Also konnten nicht mit Sicherheit die Quadriurate zu einem bestimmten Krystalltypus von Urat oder Harnsäure zurückgebracht werden. Nur konnten wir es sehr wahrscheinlich erachten, daß die Produkte, zum größten Teil wenigstens, komogen waren und daß sie wohl alle zur selben Klasse gehörten (wahrscheinlich rhombisch). Was Änderungen im Verhalten mit Änderung in Zusammensetzung anbetrifft, wurde nur gefunden, daß die Wasserzersetzlichkeit bei steigendem Harnsäuregehalt regelmäßig zunahm.

Zur Darstellung benutzten wir, wie Kohler, Acetatlösungen. In einer ersten Versuchsreihe wurden Kaliumacetatlösungen von verschiedener Stärke verwendet. Bei Kochtemperatur wurde Harnsäure (Kohlbaum) zugegeben und bei derselben Temperatur filtriert, sodann durch Einstellen in einen großen Topf mit siedendem Wasser so langsam wie möglich abkühlen gelassen. Nach vollendeter Abkühlung wurde an der Saugpumpe filtriert und mit Alkohol von 60%, später mit stärkerem und zuletzt mit absolutem Alkohol gewaschen. Sodann wurde 24 Stunden bei 60° getrocknet. Die Produkte waren dabei vielleicht nicht immer trocken, aber da wir nur das Verhältnis von Harnsäure zu Kalium bestimmten, kam es auf vollständige Trockenheit nicht an.

Zur Analyse wurde die Harnsäure mittels einer Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl bestimmt. Zur Kaliumbestimmung

wurde eine gewogene Menge mit etwa 25 ccm reiner Salzsäure (20%) auf dem Wasserbade während zwei Stunden erhitzt, sodann bis zum nächsten Tag bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde filtriert und chlorfrei gewaschen, Filtrat mit Waschwasser in einer Platinschale zur Trockne eingedampft und im Trockenschrank weiter auf 120° erhitzt, dann über freier Flamme vorsichtig zersetzt. Rückstand mit Wasser und ein wenig Salzsäure aufgenommen und filtriert (von Kohleresten). Filtrat im Platintiegel eingedampft und der Rückstand gelinde erhitzt, zuletzt auf freier Flamme, das Kalium als Chlorid gewogen.

Wir lassen jetzt die Versuchsprotokolle der ersten Versuchsreihe folgen.

1. Kaliumacetatlösung 6%, bei Siedehitze nur soviel Harnsäure zugegeben, daß die Reaktion gegen Lackmus amphoter, aber an der alkalischen Seite war.

Produkt: 81,73% H_2U ($H_2U = \text{Harnsäure}$), 12,68% K_2O ; also 0,486 Mol. H_2U auf 0,135 Mol. K_2O , Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,60$.

Mit Wasser langsame Zersetzung unter Bildung von Harnsäurekrystallen. Die Krystallnadeln sind zu Sphärolithen gruppiert.

2. Kaliumacetatlösung 8%. Analyse mißlungen. Kleine Sphärolithen, daneben auch noch kleinere, welche besonders der Zersetzung mit Wasser anheimzufallen scheinen. Mit Wasser Bildung von Harnsäurekrystallen.

3. Kaliumacetatlösung 10%. Wenig Harnsäure, Reaktion wie bei 1. Produkt: 80,53% H_2U , 16,35% K_2O , also 0,479 Mol. H_2U auf 0,174 Mol. K_2O , Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 2,76$. Mit Wasser Bildung von Harnsäurekrystallen. Kleinere und größere Sphärolithen.

4. Kaliumacetatlösung 10%. Etwas mehr Harnsäure. Produkt: 82,5% H_2U , 12,3% K_2O , also 0,491 Mol. H_2U auf 0,131 Mol. K_2O , Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,76$. Sphärolithen, Bündel. Mit Wasser Bildung von Harnsäurekrystallen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von früheren Autoren, daß die Zusammen-

setzung der Quadriurate eine sehr wechselnde ist und daß sie variiert mit der Konzentration der Lösung sowie mit der zugegebenen Menge Harnsäure. Dies war natürlich a priori zu erwarten. Die Reaktion, die von der Konzentration sowie von der zugegebenen Harnsäuremenge abhängig ist, bestimmt den Prozentsatz der Harnsäure, welche als solche in der Lösung ist; die Zusammensetzung der festen Phasen hängt mit dem Verhältnis der Konzentration der freien Säure zu der des Urats zusammen. Bei den folgenden Versuchsreihen haben wir die Sache insoweit vereinfacht, daß wir die Konzentration der Acetat-lösung konstant erhielten. Nur die Reaktion wurde verändert und zwar durch wechselnde Mengen Harnsäure oder durch geeignete Zugaben von entweder KOH oder Essigsäure. Dadurch konnte das Verhältnis von Harnsäure zu Urat in der Lösung in weiten Grenzen abgeändert werden und konnten entsprechende Änderungen in der Zusammensetzung der festen Phasen erwartet werden.

Zweite Versuchsreihe.

Für jeden Versuch 500 ccm Wasser und 30 g Kaliumacetat.

1. 10 ccm Essigsäure (30%), 2,4 g H₂U. Es zeigte sich, daß hier die Abkühlung nicht zu langsam vonstatten gehen mußte, weil sonst Harnsäurekrystalle sich bildeten. Nach einigen Vorversuchen wurde ein reines Präparat erhalten. Produkt: 84,33% H₂U, 9,82% K₂O, also 0,502 Mol. H₂U und 0,104 Mol.

K₂O, Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4,81$.

Kleine Nadelsphärolithen, anscheinend völlig homogen, mit Wasser sehr schnelle Umwandlung in Harnsäurekrystalle, mit verdünnter Salzsäure dasselbe.

2. 3 ccm Essigsäure 30%, 2,9 g H₂U. Produkt: 83,21% H₂U, 11,15% K₂O, also 0,495 Mol. H₂U und 0,118 Mol. K₂O,

Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4,20$. Nadelsphärolithen und Doppelsphärolithen. Mit Wasser und mit Salzsäure sehr schnelle Umwandlung in Harnsäurekrystalle.

3. 2,58 g Harnsäure; Produkt: 82,4% H₂U, 12,16% K₂O;

0,490 Mol. H_2U und 0,129 Mol. K_2O , Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,8$.

Sphärolithen, Doppelsphärolithen und vereinzelte Nadeln, anscheinend ganz homogen, mit Wasser und Salzsäure schnelle Umwandlung in Harnsäurekrystalle.

4. 1,6 g Harnsäure; Produkt: 81,83% H_2U , 13,26% K_2O :

0,487 Mol. H_2U auf 0,141 Mol. K_2O , Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,45$.

Krystallographisch wie 3. Verhalten mit Wasser und Salzsäure wie bei 3.

5. 4 ccm KOH (10%), 3,2 g H_2U ; Produkt: 81,0% H_2U , 13,84% K_2O ; 0,482 Mol. H_2U und 0,147 Mol. K_2O : Verhältnis

$\frac{H_2U}{K_2O} = 3,28$. Sphärolithen und Doppelsphärolithen aus feinen

Nadeln. Mit Wasser und Salzsäure Umwandlung in Harnsäurekrystalle.

6. 0,9 g Harnsäure; Produkt: 80,40% H_2U , 14,22% K_2O :

0,478 Mol. H_2U , 0,151 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,18$. Kry-

stallographisch wie 5. Verhalten mit Wasser und Salzsäure dasselbe.

7. 7 ccm KOH (10%), 2,5 g H_2U . Produkt: 79,5% H_2U , 18,25% K_2O ; 0,473 Mol. H_2U , 0,194 Mol. K_2O ; Verhältnis

$\frac{H_2U}{K_2O} = 2,44$. Krystallographisch: anscheinend noch homogen. Mit

Wasser langsame Zersetzung. Mit Salzsäure schnelle Zersetzung.

8. 10 ccm KOH (10%), 2,9 g H_2U . Produkt: 81,15% H_2U , 21,9% K_2O ; 0,483 Mol. H_2U , 0,232 Mol. K_2O ; Verhältnis

$\frac{H_2U}{K_2O} = 2,08$. Macht mikroskopisch keinen ganz homogenen Ein-

druck, etwas längere Nadeln, Aggregate, Doppelsphärolithen. Mit Wasser keine Bildung von Harnsäurekrystallen, mit Salzsäure schnelle Zersetzung.

In dieser Reihe sind die Produkte 1—7 mikroskopisch ganz vergleichbar, 8 zeigt einen etwas anderen Habitus, ohne daß jedoch die Krystalle zu einem anderen System zugehörig erscheinen, wenigstens insoweit dies bei solchen kleinen Kry-

stallen festzustellen ist. Die Wasserzersetzlichkeit nimmt an Schnelligkeit ab von 1—7, 8 zeigt keine Zersetzung mehr, letzteres Präparat besteht der Analyse nach aus fast reinem Monokaliumurat.

Alle Krystalle sind wahrscheinlich rhombisch und haben gerade Auslöschung. Wir haben also wahrscheinlich eine isomorphe Mischungsreihe mit sehr wechselnder Zusammensetzung und zwar haben 1 und 2 noch mehr Harnsäure, als dem Quadriurat entsprechen würde (für das Quadriurat ist das Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4$), während 8 sehr nahe Monokaliumurat ist.

Wir lassen hier noch eine dritte Versuchsreihe folgen.

Dritte Versuchsreihe. Für jeden Versuch 475 ccm Wasser und 50 ccm einer Lösung von Kaliumacetat, welche auf 50 ccm 30 g Acetat enthält.

1. 10 ccm Essigsäure (30%), 2,2 g H_2U . Produkt: 85,5% H_2U , 9,674% K_2O ; 0,5086 Mol. H_2U , 0,1027 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4,953$.

Elektrometrische Wasserstoffionenkonzentrationsmessung: Messung (der Mutterlauge) gegen Normal-KCl-Quecksilber-Kalomel-Elektrode; 0,6041 Volt, $p_H = 5,567$, $C_H = 2,71 \times 10^{-6}$.

Krystallographisch: Nadelsphärolithen, Durchschnitt etwa 30 μ . Die Längsachse der Nadeln ist die Richtung des kleinsten Brechungsindex (ebenso wie bei Harnsäure). Mit Wasser schnelle Zersetzung.

2. 7 ccm Essigsäure (30%), 2,5 g Harnsäure; Produkt: 85,0% H_2U , 10,33% K_2O ; 0,5058 Mol. H_2U , 0,1095 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4,617$.

Messung der Mutterlauge: 0,6106 Volt, $p_H = 5,679$, $C_H = 2,09 \times 10^{-6}$.

Krystallographisch wie 1. Mit Wasser schnelle Zersetzung.

3. 5 ccm Essigsäure (30%), 2,5 g H_2U ; Produkt: 83,5% H_2U , 10,83% K_2O ; 0,4967 Mol. H_2U , 0,115 Mol. K_2O . Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 4,321$.

Messung der Mutterlauge: 0,6199 Volt, $p_H = 5,842$, $C_H = 1,44 \times 10^{-6}$.

Krystallographisch wie 1 und 2, Doppelsphärolithen oder Doppelpinsel. Verhalten mit Wasser wie bei 2.

4. 3 ccm Essigsäure (30%), 2,5 g H_2U . Produkt: 82,73% H_2U , 11,81% K_2O . 0,4922 Mol. H_2U , 0,1253 Mol. K_2O . Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,927$.

Messung der Mutterlauge: 0,6313 Volt, $p_H = 6,039$, $C_H = 9,15 \times 10^{-7}$. Mit Wasser schnelles Zersetzen.

Krystallographisch: Ungefähr dasselbe als die vorigen.

5. 2,5 g Harnsäure. Produkt: 81,35% H_2U , 14,22% K_2O . 0,4841 Mol. H_2U , 0,151 Mol. K_2O . Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,207$.

Messung: 0,6577 Volt, $p_H = 6,495$, $C_H = 3,20 \times 10^{-7}$. Mit Wasser schnelles Zersetzen.

Krystallographisch: die Neigung zur Bildung von Aggregaten scheint in der Reihe allmählich etwas kleiner zu werden, die Komplexe werden einfacher gebildet zu Bündeln, auch vereinzelte Nadeln.

6. 1,7 g Harnsäure. Produkt: 80,9% H_2U , 14,37% K_2O . 0,4813 Mol. H_2U , 0,1526 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 3,155$.

Messung: 0,6708 Volt, $p_H = 6,723$, $C_H = 1,89 \times 10^{-7}$.

Krystallographisch: Wie die vorigen, anscheinend ganz homogen. Mit Wasser langsame Zersetzung.

7. 3 ccm KOH (10%), 2,5 g H_2U . Produkt: 79,4% H_2U , 15,56% K_2O ; 0,4723 Mol. H_2U , 0,1652 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 2,859$.

Messung: 0,6917 Volt, $p_H = 7,085$, $C_H = 8,23 \times 10^{-8}$.

Krystallographisch: Wie 6, die Nadeln werden aber größer. Mit Wasser noch langsamere Zersetzung.

8(a). 5 ccm KOH (10%), 2,5 g H_2U . Produkt 80,8% H_2U , 21,74% K_2O ; 0,481 Mol. H_2U , 0,2308 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 2,093$.

Messung: 0,7287 Volt, $p_H = 7,728$, $C_H = 1,873 \times 10^{-8}$.
Es schien nicht ganz homogen.

Es war möglich, daß, weil sich bei Siedetemperatur ein voluminöser Niederschlag bildete, daß das beim Abkühlen des Filtrats sich absetzende Urat noch mit etwas vom ersten verunreinigt war. Darum wurde der Versuch wiederholt, indem länger auf Siedetemperatur erhalten wurde.

8(b). Die Lösung wurde dreiviertel Stunde bei Siedetemperatur erhalten, während welcher Zeit sich bei dieser Temperatur allmählich ein Urat absetzte. Dieses Urat wurde heiß abfiltriert und ausgewaschen mit Alkohol. Analyse: 81,03% H_2U , 22,34% K_2O ; 0,4822 Mol. H_2U , 0,2372 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 2,033$. Es war also nahezu Monokaliumurat. Es bestand aus Nadeln und vielen kleinen Sphärolithen.

Aus dem Filtrat setzte sich ein zweiter Niederschlag ab von folgender Zusammensetzung: 82,01% H_2U , 22,24% K_2O ; 0,488 Mol. H_2U , 0,236 Mol. K_2O ; Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O} = 2,066$.

Krystallographisch: Im allgemeinen wie 8(a), aber jetzt anscheinend ganz homogen.

Mit Wasser keine Bildung von Harnsäurekrystallen.

Wir haben also auch hier wieder eine Reihe von wahrscheinlich isomorphen Mischungen mit äußerst wechselnder Zusammensetzung und eine allmähliche Abnahme der Wasserzersetzung.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Verhältnisse $\frac{H_2U}{K_2O}$ und die zugehörigen Wasserstoffionenkonzentration der Mutterlaugen (nur in der dritten Reihe bestimmt).

Zweite Versuchsreihe:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
$\frac{H_2U}{K_2O}$	4,8	4,2	3,8	3,5	3,28	3,20	2,44	2,08

Dritte Versuchsreihe:

	I	II	III	IV
$\frac{H_2U}{K_2O}$	4,95	4,62	4,32	3,93
p_H	5,57	5,68	5,84	6,04
C_H	$2,71 \times 10^{-6}$	$2,093 \times 10^{-6}$	$1,44 \times 10^{-6}$	$9,15 \times 10^{-7}$
	V	VI	VII	VIII
$\frac{H_2U}{K_2O}$	3,21	3,16	2,86	2,093 (2,066)
p_H	6,495	6,72	7,085	7,73
C_H	$3,20 \times 10^{-7}$	$1,89 \times 10^{-7}$	$8,23 \times 10^{-8}$	$1,873 \times 10^{-8}$

Man sieht hier, daß bei einem p_H von etwa 6, der etwa der Acidität von normalem Harn entspricht, das Verhältnis $\frac{H_2U}{K_2O}$ den Wert 4 erreicht. Bei dieser Acidität bildet sich also ein Urat mit der Zusammensetzung von Quadriurat.

Durch die vorstehenden Untersuchungen scheint uns die Mischkristallehypothese zurzeit die am meisten den Tatsachen entsprechende. Dafür spricht die Existenz von Reihen von sicher kristallinen Produkten mit sehr wechselnder Zusammensetzung und, soweit wir es bestimmen konnten, gleicher Krystallart.

Um nun die eingangs erwähnte Frage, ob es zur Bildung von diesen eigentümlichen Uraten immer nötig ist, von Harnsäure auszugehen, näher zu treten, haben wir folgenden Versuch angestellt.

Die gewöhnliche Acetatlösung wurde mit 7 ccm Essigsäure (30%) versetzt und zum Sieden erhitzt, sodann wurde 2,8 g Monokaliumurat zugegeben. Nach einigen Minuten wurde heiß filtriert und langsam abgekühlt, es setzte sich jetzt nur wenig von einem Urat ab, das abfiltriert und ausgewaschen wurde. Es hatte dann dasselbe Aussehen wie die anderen Quadriurate und wurde von Wasser schnell zersetzt. Zur Analyse war die Menge zu gering. Jedenfalls gelingt es also auch, um ausgehend von Urat ein typisches Quadriurat zu erhalten; daß hier so

wenig sich löste, während aus den mit Harnsäure bereiteten Lösungen beträchtliche Mengen sich absetzten, ist der bekannten langsamen Abscheidung des aus Harnsäure neu in der Lösung gebildeten Urats zuzuschreiben.

Wir glauben aus den mitgeteilten Versuchen schließen zu können, daß die Quadriurate Mischkrystalle sind oder feste Lösungen und zwar wahrscheinlich Krystalle vom Typus des Monometallurats, welches Urat je nach Umständen (Reaktion, Konzentration) bei höherer Temperatur eine größere oder kleinere Menge Harnsäure gelöst enthalten kann und beim ruhigen Absetzen zunächst festhält. In Gegenwart von Lösungen, besonders aber von Wasser, geben sie diese ab, weil bei niedriger Temperatur die Krystalle Harnsäure aufzunehmen in einigermaßen in Betracht kommender Menge nicht imstande sind.

Man könnte sich hierbei dann denken, daß in der heißen Lösung die Krystallpartikelchen mit ihrem Harnsäuregehalt schon vorgebildet sind, sodaß, wenn die Lösung zum Teil abgekühlt ist und das Urat sich abzuscheiden anfängt, diese harnsäurehaltigen Partikelchen sich zu größeren Krystallteilchen vereinigen, welche zur Absetzung kommen.

Zusammenfassung.

Es wurde die Hypothese, daß die sogenannten Quadriurate wesentlich Mischkrystalle sind, experimentell geprüft; dazu wurden Reihen von Quadriuraten mit sehr wechselnder Zusammensetzung chemisch und krystallographisch untersucht.

Es wird der Schluß gezogen, daß zurzeit die Hypothese die Tatsache am ungezwungensten erklärt, wenn man annimmt, daß die genannten Urate feste Lösungen von Harnsäure in gewöhnlichem Monometallurat sind, welche bei höherer Temperatur entstehen können, bei niedriger Temperatur aber nicht stabil sind und ihren überschüssigen Harnsäuregehalt abzugeben bestrebt sind.