

werden im allgemeinen keine Atomgruppen betroffen, welche für die invertierende Wirkung notwendig sind. Auch Aldehydgruppen sind für die invertierende Wirkung nicht notwendig. Unter bestimmten Umständen (Auspumpversuch) können aber aus den Verbindungen, welche das Ammoniak eingegangen ist, sich andere chemische Verbindungen bilden, durch welche Atomgruppen festgehalten werden, die für die invertierende Wirkung notwendig sind (Carboxylgruppen?).

2. Die chemischen Prozesse, welche das Invertasepräparat mit Ammoniak eingegangen ist, sind zum Teile andere, als diejenigen, welche die untersuchten Diastasepräparate eingehen können.

**Bemerkungen zu der Mitteilung von H. Schade und E. Boden:
«Über die Anomalie
der Harnsäurelöslichkeit (kolloidale Harnsäure)».¹⁾**

Von

L. Lichtwitz in Göttingen.

(Der Redaktion zugegangen am 21. März 1913.)

Es ist bekannt, daß schwerlösliche Salze, die man in konzentrierter Lösung entstehen läßt, sich in Form von Gallerten abscheiden. Über diesen Gegenstand existieren ältere Untersuchungen, die bis zu dem Jahre 1872 zurückreichen, und zahlreiche neuere, insbesondere die von P. v. Weimarn, der auch beobachtet hat, daß aus den Gallerten allmählich krystallinische Pulver entstehen. Die Mitteilung von Schade und Boden zeigt dasselbe für die Harnsäure und ihre Salze. Da ihr Befund nur einen Fall von sehr vielen darstellt, so ist hier nicht der Ort — und zudem der Verfasser dieser Bemerkungen nicht berufen —, über die Zweckmäßigkeit und Berechtigung zu sprechen, diese Gallerten «Kolloide» zu nennen.

Wenn in einer echten Lösung ein Niederschlag erzeugt wird, so treten die Meleküle zu Gebilden zusammen, die man sich zunächst als Tröpfchen und dann als amorphe feste Phase denken kann. Aus dieser

¹⁾ Diese Zeitschrift. Bd. 83. S. 347, 1913.

entstehen die Krystalle. Der Übergang von der echten Lösung zum Krystall kann mit sehr verschiedener Geschwindigkeit erfolgen; die amorphe Form kann kürzere oder längere Zeit bestehen bleiben. Die Gründe für dieses Verhalten und für das gallertige Aussehen zu studieren, ist gewiß sehr interessant und wichtig. Diesen Zustand kolloidal zu nennen, ist aber, wie Schade und Boden beweisen, gefährlich, weil diese Nomenklatur leicht zu Mißverständnissen führt. Von den Chemikern und Physikern, die sich mit diesen gallertigen Niederschlägen beschäftigt haben, ist nicht der Schluß gezogen worden, daß auch vor der Entstehung der Gallerte ein kolloidaler Zustand (ein Sol) bestanden hat. Schade und Boden schließen aber, daß ihren Gallerten ein Zustand der kolloidalen Lösung vorangegangen sei, und halten diesen Schluß offenbar für das wichtigste Ergebnis ihrer Arbeit, da sie ihr den Titel «Über die Anomalie der Harnsäurelöslichkeit» geben. Dieser Schluß wird ohne jeden Beweis gemacht. Die Verfasser sagen selbst, daß in den übersättigten «Harnsäurelösungen» kein Nachweis der kolloidalen Natur erbracht werden konnte (S. 371. Anm.). Wenn die Verfasser von der Möglichkeit sprechen, daß das «Harnsäurekolloid» sich in seinem optischen und sonstigen Verhalten praktisch zu wenig vom Wasser (resp. Wasser-kolloid nach Schade) unterscheidet, so ist das wohl gleichbedeutend mit dem Verzicht auf einen Beweis.

Geradezu erstaunlich aber ist es, wie die Verfasser aus dem Verhalten der gallertigen Niederschläge bei der Dialyse einen Beweis für die kolloidale Natur der Lösungen konstruieren. Sie sprechen von einem Gleichgewichtszustand zwischen dem kolloidalen Anteil und dem in echter Lösung befindlichen. Von solchen Gleichgewichten ist in den letzten Jahren öfter die Rede gewesen, und man hat versucht, mit Hilfe der sogenannten Kompensationsdialyse Aufschlüsse über derartige Lösungen zu erhalten. Ein solcher komplexer Lösungszustand besteht aber bisher nur in der Theorie; er ist in einem völlig eindeutigen Beispiel noch nicht realisiert worden. Wenn ein Stoff gut dialysiert, wie die Lösungen der Verfasser, so spricht das gegen ihre kolloidale Natur. Es ist durchaus willkürlich, hier diesen unbewiesenen Gleichgewichtszustand einzuführen. Die Selbstverständlichkeit, mit der Schade und Boden aus dieser Hypothese einen Beweis für den Kolloidzustand ihrer Lösungen herleiten, ist ganz ungerechtfertigt. Daß ein solcher Gleichgewichtszustand bei der Lösung des Urats im Harn nicht besteht, habe ich (Diese Zeitschrift, Bd. 64, S. 144) festgestellt.

Bezüglich der chemischen Natur ihrer Niederschlagsmassen sind die Verfasser der Meinung, daß «Adsorptionsverbindungen» vorliegen. Zu dieser Auffassung führten die Analysen, die keine einer einheitlichen Salzform entsprechenden Resultate ergaben. Gute Resultate waren wohl nur bei den Gallerten zu erwarten, die durch Ausfällung mit Alkohol oder durch rasches Abkühlen dargestellt sind. Daß bei den Fällungen

durch Salze¹⁾ eine solche Gallerte kein in diesem Sinne analysenfähiges Material gibt, ist ja selbstverständlich.

Zur Lösung der Harnsäure brauchen die Verfasser annähernd äquivalente Mengen der Lauge. Da sie die Harnsäure nur roh gewogen haben, so können sie nichts darüber aussagen, ob sie genau äquivalente Mengen brauchen. Sie beobachten, daß eine Lösung von Harnsäure und NaOH bei 100° Phenolphthalein farblos läßt, beim Abkühlen aber rot wird, und schließen daraus auf eine Inkonstanz der Alkalibindung. Dieser Schluß ist falsch. Wenn man destilliertes Wasser mit Phenolphthalein und 1 Tropfen $n/10$ -NaOH versetzt, so wird die Lösung beim Kochen farblos und beim Abkühlen wieder rot. Diese Beobachtung hat u. a. Malfatti (Hofmeisters Beiträge, Bd. 8, S. 472, 1906) gemacht, als er der Frage nachging, warum sich der Harn beim Kochen trübt. Noyes (Zeitschrift für physikal. Chem., Bd. 70, S. 335, 1910, zit. nach Sackur, Thermochemie und Thermodynamik, S. 253) hat gefunden, daß bei starken Elektrolyten die Dissoziation unter Wärmeentwicklung verläuft. Da bei exothermen Reaktionen die Gleichgewichts- (Dissoziations-)Konstante mit steigender Temperatur abnimmt, oder allgemein, da durch Temperatursteigerung stets die Bildung der unter Wärmebindung entstehenden Stoffe begünstigt wird, so wird also die Dissoziation der Natronlauge durch hohe Temperaturen zurückgedrängt.

Der Beweis für eine Inkonstanz der Alkalibindung in den Lösungen und Gallerten von Schade und Boden ist also nicht erbracht.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß die Möglichkeit, daß die Harnsäure und ihre Salze in kolloidalen Lösungen auftreten können, besteht, da ja für so viele Stoffe, und sogar für das Kochsalz, solche Lösungszustände gefunden worden sind. Bisher aber kennen wir kolloidale Uratlösungen nicht — und auch Schade und Boden haben diese Kenntnis nicht vermittelt. Wenn wir sie erst einmal haben, werden ihre Beziehungen zu biologischen Problemen (Zustand der Harnsäure im Blut usw.) nicht so schnell und einfach zu diskutieren sein, wie Schade und Boden es für ihre vermeintlich kolloidalen Lösungen tun.

Göttingen, 17. März 1913.

¹⁾ Anm.: Die Verfasser schreiben auf S. 354: «Aussalzung mit konzentrierten Lösungen anderer kolloidfällender Salze.» Daß die Salzlösungen auch Kolloide fällen, ist hier ganz unwesentlich. Bei der Verwendung von Natriumsulfat und Natriumphosphat handelte es sich in einer Harnsäurelösung, die mit NaOH bereitet ist, um die Wirkung der Natriumionen, durch deren hohe Konzentration das Löslichkeitsprodukt des Mononatriumurats überschritten wird. Bei der Mischung einer gleichen Uratlösung mit Ammonium- und Magnesiumsulfat ist aber sicher Ammonium- und Magnesiumurat ausgefallen. Von einer Aussalzung dürfte man nur dann reden, wenn durch die Salze das Kation, dessen Hydroxyl zur Lösung der Harnsäure gedient hat, mit dieser in den Niederschlag gegangen wäre.