Ueber die Zersetzung der Harnsäure im Thierkörper ;

von Dr. C. Neubauer,

Assistent am chemischen Laboratorium zu Wiesbaden.

Die leichte Zersetzbarkeit der Harnsäure durch oxydirende Mittel scheint dafür zu sprechen, daß das Vorkommen derselben im Thierkörper mit dem Respirationsproceß in einer nahen Beziehung steht. Gehen wir die Angaben der verschiedenen Autoren, die über diesen interessanten Körper gearbeitet haben, durch, so finden sich eine Menge Facta, die für diese Ansicht sprechen. Als Liebig vor zwei Jahren die Kynurensäure im Hundeharn entdeckte, machte er zugleich darauf aufmerksam, daß Harnsäure darin gänzlich fehle; dagegen ist es Lehmann gelungen, im Blute der Hunde nicht allein durch das Mikroskop, sondern auch durch die Murexidreaction, Harnsäure mit aller Schärfe nachzuweisen*). Ein ähnliches Verhalten wird sich sicherlich auch bei anderen Thieren finden, denn im Harn der Schweine haben weder Boussingault noch v. Bibra Harnsäure auffinden können. — Im Harn der Fleischfresser soll die Harnsäure in weit geringeren Mengen als im Menschenharn auftreten, ja Vauquelin**) fand sogar den Harn der Löwen vollkommen frei von Harnsäure. Nimmt man diesen Thieren ihre freie Bewegung, hält man sie also längere Zeit in Käfigen, so soll nach Lehmann eben so, wie es auch beim Menschen unter ähnlichen Verhältnissen der Fall ist, Harnsäure in bedeutenderer Menge auftreten und sich als saures harnsaures Natron aus dem Harn ausscheiden. — Städeler

*) Lehmann, physiolog. Chemie Bd. I, 202.

**) Schweigger's Journ. V, 175.

ist es ferner gelungen, Allantoïn bei gestörter Respiration im Hundeharn nachzuweisen. Bringen wir endlich Harnsäure oder harnsaure Salze in den Thierkörper, so wissen wir nach Wöhler's und Frerich's gemeinschaftlicher Arbeit, dafs sie eine ähnliche Zersetzung wie durch Bleisuperoxyd erleidet. Die gewöhnliche Harnstoffmenge wird durch den innerlichen Gebrauch der Harnsäure bedeutend vermehrt und auch Oxalsäure kann unter Umständen auftreten; dagegen liefs sich Allantoïn nicht wieder finden. Lehmann betrachtet daher die Harnsäure als einen Körper, der auf der Leiter der herabsteigenden Stoffmetamorphose eine Stufe höher steht, als der Harnstoff, und schreibt eine Vermehrung derselben im Harn namentlich Störungen des Kreislaufs und der Respiration zu.

Ich habe in der letzten Zeit einige Versuche über die Oxydation der Harnsäure im Thierkörper angestellt, die ich im Folgenden mittheilen will. Die Versuche wurden mit zwei Kaninchen ausgeführt, die, damit der Harn vollständig gesammelt werden konnte, in einem Holzkasten gehalten wurden, dessen Boden mit Zinkblech in der Art ausgelegt war, dafs von allen Seiten Gefäll nach der in der Mitte des Kastens befindlichen Abflufsrohre stattfand.

Im normalen Zustande, bei rein vegetabilischer Nahrung, war der Harn der Kaninchen trübe und zeigte ziemlich stark alkalische Reaction. Der darin befindliche Niederschlag wurde abfiltrirt und der mikroskopischen Untersuchung unterworfen. Bei weitem zum gröfsten Theil besteht diefs Sediment bekanntlich aus eigenthümlichen charakteristischen Krystallen von kohlensaurem Kalk, wovon Funke in seinem trefflichen Atlas schöne und getreue Abbildungen liefert (Funke, Taf. XIV, Fig. 5) *). Zuweilen, namentlich wenn der Harn nicht

*) Archiv f. pathol. Anatomie IV, 505.

mehr ganz frisch ist, finden sich auch einige Krystalle von phosphorsaurer Ammon-Magnesia, und bei aufmerksamem Suchen wird man auch immer etwas oxalsauren Kalk in der bekannten charakteristischen Form der schönen Quadrat-octaëder finden. Letztere treten namentlich deutlich hervor und lassen sich leicht auffinden, wenn man das Sediment auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen Essigsäure behandelt, um den kohlensauren Kalk und das Magnesiaphosphat in Lösung zu bringen. — Im Uebrigen enthielt der Harn SO^3 , Cl, etwas PO^5 und nur geringe Mengen von Harnstoff (beide Thiere entleerten in 24 Stunden zusammen 1,3 bis 1,7 Grm. Harnstoff). Harnsäure konnte bei aufmerksamem Suchen nicht gefunden werden.

1) *Versuche bei Brodfütterung.*

Bei der Ernährung mit Weisbrod nahm der Harn der Kaninchen sehr bald eine schwach saure Reaction an. Oxalsaurer Kalk wurde nach wie vor im Sediment beobachtet, und die innerhalb 24 Stunden von beiden Thieren entleerte Harnstoffmenge steigerte sich auf 2 bis 2,5 Grm.; gleichzeitig erlitt die Phosphorsäure eine Vermehrung.

In fünf Tagen wurden den Thieren nun 12 Grm. Harnsäure mit dem Futter gereicht, die sie ohne sichtbaren Widerwillen zu sich nahmen. Die während der ganzen Zeit des innerlichen Gebrauchs der Harnsäure entleerte Harnmenge wurde gesammelt, im Wasserbade fast zur Trockne verdunstet und darauf mit starkem Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug reagierte sehr schwach sauer und lieferte nach dem Abdampfen und Stehenlassen eine verhältnißmäfsig sehr reine und reichliche Krystallisation von Harnstoff, wovon aus der weiter eingeeengten Mutterlauge eine weitere Menge erhalten wurde. Die letzte Mutterlauge wurde in zwei Theile getheilt, die eine Hälfte wie gewöhnlich auf Hippursäure allein

mit negativem Resultat geprüft. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdunsten nur sehr geringe Mengen von Harnstoff, die mit Salpetersäure und unter dem Mikroskop erkannt wurden. — Die andere Hälfte der Mutterlauge wurde in Wasser gelöst und mit essigsaurem Bleioxyd und Bleiessig unter Zusatz von etwas Ammon gefällt, der entstandene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das erhaltene Filtrat verdunstet. Es blieb eine ziemliche Menge Farbstoff als bräunlicher Syrup zurück, in welchem sich auch nach längerem Stehen nichts Krystallinisches mehr zeigte und der mit negativem Resultat noch auf Oxalsäure geprüft wurde.

Die beim Behandeln des abgedampften Harns mit Alkohol ausgeschiedenen Salze wurden einer weiteren Untersuchung unterworfen. Sie wurden zuerst mit Wasser ausgekocht, und der wässerige, schwach gelblich gefärbte, *sauer reagirende* Auszug stark eingeengt. Nach 24 Stunden Ruhe hatte sich eine bräunliche Masse ausgeschieden, die unter dem Mikroskop eine ziemliche Menge der schönsten Kalkoxalatkrystalle erkennen ließ. In verdünnter kalter Natronlauge war die ausgeschiedene Masse bei weitem zum größten Theil löslich und nur der oxalsäure Kalk blieb in seinen reinen charakteristischen Krystallen zurück. Die alkalische filtrirte Lösung lieferte auf Zusatz von Salzsäure Fällung, die nach einiger Zeit unter dem Mikroskop untersucht wurde und sich als schöne Krystalle von Harnsäure kund gab. Die Murexidreaction bestätigte den mikroskopischen Beweis. Die von der ausgeschiedenen Harnsäure abfiltrirte Lösung wurde mit Ammon alkalisch gemacht, mit Essigsäure versetzt und mit CaCl auf einen weiteren Gehalt von Oxalsäure, allein mit negativem Resultat geprüft. Der bei der ersten Behandlung mit Natronlauge unlöslich gebliebene Rückstand zeigte, wie schon gesagt, eine ziemliche Menge von oxalsaurem Kalk unter dem

Mikroskop. Der ganze Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und nach der Entfernung des Kalks etwas Magnesia mit aller Schärfe nachgewiesen. Kali, Natron, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure ließen sich ebenfalls in dem wässrigen Auszug der in Alkohol unlöslichen Salze des Harns auffinden, allein Allantoïn nachzuweisen ist mir nicht gelungen.

Die in Wasser unlöslichen Salze wurden von Salzsäure leicht aufgenommen. Die Lösung gab mit Ammon einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag und enthielt nur phosphorsauren Kalk und phosphorsaure Magnesia.

Der Umstand, daß in dem wässrigen Auszug der in Alkohol unlöslichen Salze des Harns oxalsaurer Kalk neben harnsaurem Natron und Phosphorsäure enthalten war und sich beim Concentriren der Lösung in schönen Krystallen ausschied, scheint dafür zu sprechen, daß auch im normalen frischen Harn Kalkoxalat in Auflösung vorhanden sein kann, worauf auch schon Lehmann*) aufmerksam gemacht hat. Ich habe mich durch einen directen Versuch von der Möglichkeit dieses überzeugt, und glaube, daß es wahrscheinlich das saure phosphorsaure Natron ist, wodurch die Auflösung bewirkt wurde. Stellt man sich nämlich durch Kochen von chemisch reiner Harnsäure mit phosphorsaurem Natron die dem Harn ähnliche, sauer reagirende Lösung dar, in welcher wir also saures phosphorsaures Natron und harnsaures Natron annehmen können, so kann man dieser Flüssigkeit allmählig sehr verdünnte Lösungen von Chlorcalcium und oxalsauerm Ammon zusetzen, ohne daß sie erheblich getrübt wird. Filtrirt man, sobald endlich ein deutlicher Niederschlag entstanden ist, heiß ab, so scheiden sich beim Erkalten oder nach vorhergegangener Concentration sehr schöne Krystalle von harnsaurem Natron aus, unter welchen man bei 300- bis

*) Lehmann, physiolog. Chemie, Bd. I, 43.

400facher Vergrößerung auch einzelne Kalkoxalatkrystalle auffinden kann. Ich muß jedoch bemerken, daß der Versuch nur bei einer bestimmten Concentration wohl ausgebildete Krystalle von oxalsaurem Kalk liefert, und daß man oft mehrere Lösungen vergeblich darstellen muß, ehe es gelingt, die charakteristischen Quadratoctaëder zu erhalten. Unter ähnlichen oder gleichen Verhältnissen wird also auch wohl der oxalsaurer Kalk im Thierkörper gelöst vorkommen können.

Da der normale Kaninchenharn immer schon etwas oxalsauren Kalk enthält, so sind wir nicht berechtigt, die beim innerlichen Gebrauch der Harnsäure gefundene Menge Oxalsäure, die immer nur sehr gering war und nur unter dem Mikroskop als Kalkoxalat erkannt werden konnte, allein als Oxydationsproduct der eingeführten Harnsäure zu betrachten. Es scheint demnach wahrscheinlich, daß die Harnsäure im Thierkörper bei weitem zum größten Theil gerade auf in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt wird, da wenigstens bei den vorliegenden Versuchen kein Körper gefunden wurde, der als weiteres Zersetzungsproduct derselben anzusehen ist. — Die Zunahme des Harnstoffs dagegen konnte leicht beobachtet werden, denn während die Thiere beim innerlichen Gebrauch von 2 bis 3 Grm. Harnsäure täglich etwa 4 Grm. Harnstoff entleerten, sank die Harnstoffausscheidung, als der Gebrauch der Harnsäure bei vollkommen gleicher Nahrung einige Tage ausgesetzt wurde, bis auf 2 Grm., stieg aber sogleich auf 4 Grm. und darüber, nachdem wieder Harnsäure gereicht wurde. Folgende Zahlen mögen hier ihren Platz finden :

2 bis 3 Grm. Harnsäure	3,9 Grm. Harnstoff in 24 Stunden
2 „ 3 Grm. „	4,0 Grm. „ „ „ „
Ohne Harnsäure	2,5 Grm. „ „ „ „
„ „	2,4 Grm. „ „ „ „
„ „	2,1 Grm. „ „ „ „
„ „	2,2 Grm. „ „ „ „
2 bis 3 Grm. Harnsäure	4,2 Grm. „ „ „ „

2) Versuche bei Möhrenfütterung.

Nach dieser ersten Versuchsreihe wurden die Thiere mehrere Tage wieder in Freiheit gesetzt und mit Möhren, Gras u. s. w. gefüttert, so dafs sie wieder in ihren normalen Zustand kamen. Darauf wurden sie mit Beibehaltung derselben vegetabilischen Nahrung zu einer zweiten Versuchsreihe benutzt.

Der Harn hatte wieder seine normale alkalische Reaction angenommen, und die täglich von beiden Thieren entleerte Harnstoffmenge belief sich durchschnittlich auf 1,34 Grm. Innerhalb zwei Tagen wurden den Thieren nun 24 Grm. Harnsäure mit zerriebenen Möhren gereicht. Der darauf gelassene Harn *behielt seine alkalische Reaction* und die damit vorgenommenen Harnstoffbestimmungen *) gaben folgendes Resultat :

5,3	Grm.	Harnstoff in 24 Stunden.			
8,5	Grm.	"	"	"	"
6,2	Grm.	"	"	"	"
1,33	Grm.	"	"	"	"
1,39	Grm.	"	"	"	"
1,28	Grm.	"	"	"	"

Nach dem Gebrauch der Harnsäure wurden also in drei Tagen 20 Grm. Harnstoff entleert, während vom vierten Tage an die Ausscheidung wieder ihre normale Gröfse annahm. Nehmen wir nun an, dafs die beiden Thiere bei rein vegetabilischer Nahrung durchschnittlich in 24 Stunden 1,34 Grm. Harnstoff entleerten, wie sich dieß als das Mittel von mehreren Bestimmungen ergeben hat, so bleibt, wenn wir dem-

*) Die Bestimmungen wurden nach Liebig's Methode mit allen nöthigen Correctionen ausgeführt.

nach 4,02 Grm. Harnstoff in Abzug bringen, als Oxydationsproduct der eingeführten Harnsäure 15,98 Grm. übrig. — Spaltet sich die Harnsäure im normalen Thierkörper einfach in Kohlensäure und Harnstoff nach folgender Gleichung :

so entsprechen 24 Grm. Harnsäure, die den Thieren gereicht wurden, 17,13 Grm. Harnstoff. Die wirklich gefundene Menge betrug 15,95 Grm., so dafs sich also nur eine Differenz von 1,18 Grm. herausstellt.

Dieses Resultat scheint also sehr dafür zu sprechen, dafs im normalen Thierkörper die Harnsäure gerade auf in Harnstoff und Kohlensäure zerlegt wird. Die gesammte Menge des Harns wurde nun noch einmal sorgfältig auf Oxalsäure geprüft, allein auch bei dieser ziemlich bedeutenden Quantität von Harnsäure gelang es nicht, irgendwie erhebliche Mengen derselben zu finden. Der alkoholische Auszug des abgedampften Harns gab eine reichliche und reine Krystallisation von Harnstoff. Die letzte Mutterlauge wurde wie in der ersten Versuchsreihe mit PbO , $\bar{\text{A}}$ gefällt, allein es liefs sich in der nach dem Zersetzen des Bleiniederschlags erhaltenen Flüssigkeit keine Oxalsäure auffinden. Der wässerige Auszug der vom absoluten Alkohol ungelöst gelassenen Salze gab beim Concentriren wieder harnsaures Natron und sehr schöne Krystalle von oxalsaurem Kalk. Allein, wenn man bedenkt, dafs diese Krystalle bei 400facher Vergröfserung kaum $\frac{1}{2}$ Millimeter im Durchmesser haben und die gesammte Menge derselben immer nur sehr gering war, so kann man wohl schliesen, dafs die entsprechende Menge Oxalsäure kaum einige Milligramm betragen wird, wovon nun noch diejenige Menge abgerechnet werden mufs, die der Kaninchenharn schon normal enthält. — Der in Wasser unlösliche Theil der Salze löste sich fast klar in Essigsäure und bestand zum gröfsten Theil aus kohlensaurem Kalk, mit geringen Mengen von Erdphosphaten.

Der sehr geringe, in $\bar{A}$ unlösliche Rückstand enthielt keinen CaO , $\bar{O}$ mehr.

Als Endresultat können wir demnach wohl annehmen, daß die Harnsäure im normalen Thierkörper fast vollständig in Kohlensäure und Harnstoff zerlegt wird, daß aber auch Oxalsäure auftreten kann, ja auftreten muß, wenn der Oxydationsproceß eine Retardation erlitten hat, wie dieß ja schon in der Nacht, während des Schlags*) und ferner bei vielen pathologischen Zuständen der Fall ist. Es erklärt sich so auch die von Wöhler und Frerichs und später von mir selbst beobachtete Thatsache, daß, wenn man Abends vor dem Schlafengehen Harnsäure oder harnsaure Salze einnimmt, im Morgenharn Sedimente von oxalsaurem Kalk leicht beobachtet werden können. — Zu beachten ist endlich noch, daß der Harn der Thiere, sobald ihnen innerlich Harnsäure gereicht wurde, immer auch geringe Mengen davon enthielt, was aber sogleich wieder aufhörte, sobald die Harnsäure ausgesetzt wurde.

Lassen wir auf Harnsäure Salpetersäure einwirken, so geht sie bekanntlich durch Aufnahme von 4 Aeq. HO und 2 Aeq. O in Harnstoff und Alloxan nach folgendem Schema über :

Alloxan geht bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure unter Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in 2 Aeq. Kohlensäure, 1 Aeq. Parabansäure und 2 Aeq. Wasser über :

*) Lehmann, physiol. Chemie, Bd. III, 317.

Die Parabansäure geht durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser in Oxalursäure über :

und die Oxalursäure endlich zerfällt durch Kochen mit Wasser in Oxalsäure und Harnstoff :

Fassen wir alle diese Gleichungen zusammen, so ergibt sich also, daß 2 Aeq. Harnsäure durch Aufnahme von 6 Aeq. Wasser und 4 Aeq. Sauerstoff, indem sie die Mittelglieder Alloxan, Parabansäure und Oxalursäure durchläuft, zuletzt in 2 Aeq. Harnstoff, 2 Aeq. CO^2 , 2 Aeq. $\bar{\text{O}}$ und 2 Aeq. HO zerlegt wird :

Erleidet nun endlich die Oxalsäure durch Hinzutritt von weiteren 2 Aeq. Sauerstoff eine fernere Oxydation, so bleiben in der That nur Wasser, Harnstoff und Kohlensäure als Zersetzungsproducte der Harnsäure übrig. Die vollständige Oxydation der Harnsäure läßt sich also einfach durch folgendes Schema ausdrücken :

Mit dieser letzten Oxydation haben wir es sicherlich im normalen Thierkörper zu thun.

Die Harnsäure kann aber auch in einer anderen Richtung oxydirt werden, und zwar durch Bleisuperoxyd, wodurch dann als erstes Oxydationsproduct Allantoïn auftritt. Läßt man auf Harnsäure Bleisuperoxyd einwirken, so bildet sich neben Allantoïn und Oxalsäure auch Harnstoff, Kohlensäure und nach Pelouze auch etwas Allantursäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß der bei dieser Zersetzung auftretende Harnstoff ein weiteres Oxydationsproduct des Allantoïns, und die Kohlensäure das der $\bar{O}$ ist, so daß die einfachste Zersetzung der Harnsäure durch Bleisuperoxyd nur Allantoïn und Oxalsäure liefert *) :

Allantoïn liefs sich im Harn der Kaninchen auch selbst beim innerlichen Gebrauch sehr großer Dosen von Harnsäure nicht auffinden, und auch beim innerlichen Gebrauch von Allantoïn ist es Wöhler und Frerichs nicht gelungen, Oxalsäure oder unzersetztes Allantoïn im Harn nachzuweisen. Es ist wohl mehr wie wahrscheinlich, daß Allantoïn im Thierkörper vollkommen weiter oxydirt wird und schliesslich ebenfalls nur Kohlensäure und Harnstoff liefert :

*) Heintz, Zoochemie, S. 303.

Ich habe damit angefangen, die Einwirkung des übermangansäuren Kalis auf Harnsäure zu studiren, und bereits gefunden, daß man durch langsames oder schnelles Zusetzen des Oxydationsmittels, durch Einwirkung im concentrirten oder verdünnten Zustande, in der Hitze oder Kälte, sehr verschiedene Oxydationsproducte erzielt. Es wurden folgende Versuche angestellt: 5 Grm. Harnsäure wurden in vielem Wasser vertheilt, das Gefäß darauf in kaltes Wasser gestellt und nun aus einer Pipette eine Lösung von 2,35 Grm. übermangansäurem Kali allmählig tropfenweise, unter starkem Umrühren zugesetzt. Nach vollendeter Reaction hatte sich viel Mangan ausgeschieden; die Lösung war nach dem Filtriren noch röthlich gefärbt, klärte sich aber beim Erhitzen und schied beim Abdampfen einen krystallinischen, sich fest an die Schalenwandung setzenden Niederschlag aus, welcher der Analyse nach aus kohlen-säurem und oxalsäurem Mangan-oxydul bestand. Die filtrirte und weiter abgedampfte Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einer flockigen gelblichen Masse, die nach 24 Stunden abfiltrirt und weiter untersucht wurde. Mit Salpetersäure auf die gewöhnliche Weise behandelt gab dieser Körper Murexidreaction; unter dem Mikroskop zeigten sich keine deutlichen Krystalle, dagegen bildeten sich auf Zusatz von Essigsäure die schönsten Tafeln von Harnsäure aus. Beim Erhitzen auf Platinblech blieb ein stark alkalischer, durch etwas Mangan grün gefärbter Rückstand. Der vorliegende Körper war also harnsaures Kali, welches sich der Zersetzung entzogen hatte. Aus der ganzen Masse wurde durch Salzsäure die Harnsäure wieder gewonnen. — Die vom harnsauren Kali abfiltrirte Mutterlauge lieferte zur Trockne verdunstet einen gummi-

artigen Rückstand, der an der Luft schnell wieder Feuchtigkeit anzog und zu einem klebrigen Syrup zerfloß. Diese Masse wurde mit Alkohol ausgekocht, worin sie sich mit Zurücklassung von oxalsaurem Manganoxydul ziemlich vollständig löste. Aus dieser im Wasserbade eingeeengten alkoholischen Lösung hatten sich nach einigen Tagen harte weißse Krystalle abgesetzt, die gesammelt und durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Bei der näheren Prüfung, namentlich unter dem Mikroskop, beim Erhitzen auf Platinblech und durch das Verhalten der Lösung zu salpetersaurem Quecksilberoxyd zeigte es sich, daß dieser krystallinische Körper reines *Allantoïn* war. In der alkoholischen Mutterlauge blieb eine sehr geringe Menge Harnstoff und ein in Wasser sehr leicht löslicher syrupartiger Körper, der in Wasser gelöst und mit essigsau-rem Bleioxyd gefällt wurde. Das vom Bleiniederschlag erhaltene Filtrat gab auf Zusatz von Bleiessig einen weiteren bedeutenderen Niederschlag. Beide Verbindungen wurden durch Schwefelwasserstoff zerlegt, und so zeigte es sich, daß durch PbO , $\bar{\text{A}}$ nur Oxalsäure gefällt war, während der Niederschlag durch Bleiessig nach der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der erhaltenen sauren Lösung einen syrupartigen, stark sauren Körper zurückliefs. Diese Säure enthielt viel Stickstoff, gab mit Kalk- und Barytsalzen nur geringe Trübungen, dagegen mit salpetersaurem Silberoxyd einen starken, weißlich-gelben, voluminösen Niederschlag, der sich beim Kochen unter Reduction allmählig zerlegte. — Zu einer Elementaranalyse war die Menge dieses Körpers nicht ausreichend. — Bei dieser langsamen, allmählichen Oxydation der Harnsäure durch übermangansaures Kali hatten sich also Kohlensäure, Oxalsäure, *Allantoïn*, jene syrupartige Säure und nur sehr geringe Mengen von Harnstoff gebildet, allein ein Theil der Harnsäure war in der Form von harnsaurem Kali der Zersetzung entgangen. Diese Zer-

setzung hat die größte Aehnlichkeit mit der, welche die Harnsäure durch Kaliumeisencyanid erleidet. Schlieper^{*)}) fand dabei Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak, Allantoïn, Harnstoff und eine ebenfalls syrupartige, zu einem Gummi austrocknende Säure, die Schlieper Lantanursäure nennt; wahrscheinlich, daß die meinige dieselbe ist, was ich jedoch augenblicklich wegen Mangel an Material nicht sicher entscheiden konnte. Vielleicht auch, daß diese Säure identisch ist mit der, die Wöhler^{**)}) durch Gährung aus Allantoïn neben Harnstoff, Oxalsäure, Kohlensäure und Ammoniak erhielt.

Der Umstand, daß bei dem eben beschriebenen Verfahren ein Theil der Harnsäure sich in der Form von harnsaurem Kali der Zersetzung gänzlich entzogen hatte, veranlaßte mich, zu einem zweiten Versuch nicht freie Harnsäure, sondern saures harnsaures Natron anzuwenden, mit dem auch eine bessere Zersetzung gelang. — 10 Grm. saures harnsaures Natron wurden in Wasser vertheilt und mit einer kalten Lösung von 4 Grm. übermangansaurem Kali allmählig zersetzt. Die Flüssigkeit war nach dem Filtriren noch etwas röthlich gefärbt, klärte sich aber beim Erhitzen sogleich. Das stark alkalische Liquidum wurde genau mit Essigsäure neutralisirt, wobei viel Kohlensäure entwich, und nun bis zur Trockne verdunstet. Der gebliebene Rückstand wurde mit starkem Alkohol ausgezogen, wobei ein mehr oder weniger krystallinischer Rückstand blieb. Die alkoholische Lösung lieferte nach dem Verdunsten im Wasserbade einen syrupartigen Rückstand, in welchem nach mehreren Tagen sich ein weißer krystallinischer Körper ausgeschieden hatte. Dieser Körper war Allantoïn und liefs sich durch Umkrystallisiren in schönen reinen charakteristischen Krystallen erhalten. Der

^{*)} Diese Annalen LXVII, 214.

^{**)} Diese Annalen LXXXVIII, 100.

mit Alkohol ausgezogene Rückstand löste sich größtentheils in kaltem Wasser auf und bestand aus oxalsauren Salzen mit geringen Mengen von Mangan. Zurück blieb endlich noch eine geringe Menge Allantoïn, die durch Umkrystallisiren ebenfalls rein erhalten wurde.

Die von der ersten alkoholischen Lösung, aus welcher das Allantoïn herauskrystallisirt war, zurückgebliebene Mutterlauge wurde in Wasser gelöst und mit essigsauerm Bleioxyd versetzt, wodurch eine geringe Menge Oxalsäure gefällt wurde. Das Filtrat dagegen gab mit Bleiessig einen weiteren starken Niederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Nach dem Verdunsten der erhaltenen sauren Lösung blieb dieselbe syrupartige Säure zurück, die auch im ersten Versuch erhalten wurde. Die Säure trocknete über Schwefelsäure zu einem Gummi ein, enthielt viel Stickstoff, und ihre wässerige Lösung gab mit Silber einen weißlich-gelben Niederschlag, der sich beim Erhitzen allmählig, obgleich langsam, reducirte. — Bei Wiederholung dieses Versuchs bin ich auf dieselben Körper gekommen, nur ist die Menge des sich bildenden Allantoïns wechselnd und verringert sich oft sehr. Concentration der Mischung, Temperatur, schnelles oder langsames Zusetzen des übermangansauren Kalis scheinen mir die Ursachen dieser wechselnden Mengen zu sein.

Eine andere Quantität Harnsäure (5 Grm.) wurde mit Wasser zum feinen Brei abgerieben und auf einmal in eine kochende Lösung von 10 Grm. übermangansauerm Kali gegossen. Die Reaction verlief sehr stürmisch, unter starker Kohlensäureentwicklung, und zugleich konnte auch durch den Geruch etwas Ammoniak wahrgenommen werden. Das vollkommen klare, manganfreie und stark alkalisch reagirende Filtrat wurde im Wasserbade zur Trockne verdunstet und die zurückgebliebene Salzmasse mit absolutem Alkohol aus-

gezogen. Der schwach alkalisch reagirende Auszug lieferte bis auf den letzten Tropfen reine und schöne Krystalle von Harnstoff in erheblicher Menge. Die in Alkohol unlösliche Salzmasse wurde in Wasser gelöst; die Lösung reagierte stark alkalisch und enthielt viel Oxalsäure, die nach schwachem Ansäuern mit Essigsäure durch essigsaures Bleioxyd gefällt wurde. Der ausgewaschene und getrocknete Bleiniederschlag zeigte sich bei der Analyse als reines oxalsaures Bleioxyd.

	Gefunden	Berechnet
PbO	75,1	75,5
$\bar{O}$	24,9	24,5.

Die vom PbO, $\bar{O}$ abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammon einen weiteren Niederschlag, der jedoch so gering war, daß er nicht weiter untersucht werden konnte. — Die bei dieser Zersetzung auftretenden Producte waren also hauptsächlich Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure, und bei Wiederholung des Versuchs bin ich wieder auf dieselben Producte gekommen, ohne daß es möglich gewesen, die bei den ersten Versuchen gefundene syrupartige Säure oder Allantoïn nachzuweisen. Beide Körper hatten also offenbar eine weitere Zersetzung erlitten und als Endproducte Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure geliefert.

Der Harnstoff widersteht der Einwirkung des übermangansauren Kalis selbst in der Hitze auf eine höchst energische Weise, worauf auch schon Gregory*) aufmerksam machte und wodurch er sich gewissermaßen als höchstes Oxydationsproduct kund giebt, welches durch Behandlung mit übermangansaurem Kali keine Umsetzung erleidet, sondern zuletzt in Ammoniak und Kohlensäure, durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser zerfällt. Damit ist er der unorganischen Natur zurückgegeben, um als Pflanzennahrung den Kreislauf von

*) Journ. f. pract. Chem. XXII, 373.

Neuem zu beginnen. Diese letzte Zersetzung läßt sich denn auch erreichen, wenn man Harnsäure mit Salzsäure erhitzt und nun das übermangansaure Kali bis zur vollständigen Zersetzung einwirken läßt. Bei der Zersetzung entweicht sehr viel Kohlensäure und etwas Chlor. Ist die Zerlegung beendigt, so enthält das Filtrat sehr viel Mangan; entfernt man dieses durch Kochen mit kohlensaurem Natron, so entweicht sehr viel Ammoniak und aus der nach dem Abdampfen erhaltenen Salzmasse läßt sich kein Harnstoff mehr ausziehen, wenn man die Operation nicht zu früh unterbrochen hat. Die Oxalsäure ist vollkommen zu CO^2 oxydirt, der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt und die in Alkohol unlösliche Salzmasse besteht nur aus Chlornatrium und Chlorkalium.

Außer diesen genannten Körpern, Harnstoff, Kohlensäure, Oxalsäure, Allantoin und jener syrupartigen Säure, können aber auch noch andere Producte durch übermangansaures Kali und Harnsäure erhalten werden. So entsteht z. B., wenn man einen Theil Harnsäure mit Wasser zum Brei anrührt und darauf auf einmal in eine auf 46°C . erwärmte Lösung von einem Theil übermangansaurem Kali giebt, eine eigenthümliche, zuerst von Gregory beobachtete Säure, deren Kalisalz in kleinen weißen zusammengehäuften Nadeln erhalten wird. Auch bei dieser Zersetzung scheint es sehr auf die Concentration der Lösung, die Temperatur u. s. w. anzukommen, denn die Ausbeute fällt schon bei geringen Abweichungen sehr verschieden aus. Ich habe wegen Mangels an Material diese Körper nicht weiter verfolgen können und muß die weitere Ausführung Anderen, denen reichlicheres Material zur Verfügung steht, überlassen.

Wiesbaden, im Mai 1856.