

**562. Adolf Jolles: Ueber die Bildung von Harnstoff bei der Oxydation physiologischer, stickstoffhaltiger Substanzen mit Permanganat in saurer Lösung.**

[Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.]

(Eingegangen am 28. October 1901.)

In der unter obigem Titel in diesen Berichten<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung von W. Falta, welcher die von mir beschriebene Ueberführung von Hippursäure, Asparagin und Harnsäure im Harnstoff bestritten, sind Abweichungen von der von mir angegebenen Oxydationsmethode enthalten, welche einen Vergleich der von Falta erhaltenen Resultate mit den meinigen ausschliessen und die hieraus gezogenen Conclusionen als nicht stichhaltig erscheinen lassen.

Zunächst hat Falta den nothwendigen Permanganatzusatz beträchtlich überschritten, indem er 10–30 ccm Permanganatlösung über das zur Oxydation nothwendige Quantum hinzugesetzt hat; er begründet diesen Ueberschuss mit der Bildung von Braunstein. Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Bedingungen kommt es nur gegen Schluss der Oxydation zur geringen Braunsteinabscheidung. In diesem Falle wird die Lösung stark verdünnt (ca. 500 ccm) und weiter eingedampft, wobei — in solange der Oxydationsprocess noch nicht beendet ist — der Braunstein sich vollkommen wieder löst. Es darf daher ein weiterer Zusatz von Permanganat erst dann erfolgen, wenn die ausgeschiedenen geringen Mengen von Braunstein sich wieder gelöst haben. Sobald der letzte Permanganatzusatz von 5–6 Tropfen innerhalb 15–20 Minuten langem Kochen nicht mehr verschwindet, d. h. die Lösung noch roth gefärbt erscheint, dann ist der Oxydationsprocess beendet, und die geringen Mengen ausgeschiedenen Braunsteins, sowie die Spur überschüssigen Permanganats werden durch Zusatz einiger Tropfen Oxalsäure entfernt. Jedenfalls lässt sich bei einiger Uebung der Endpunkt der Reaction deutlich erkennen.

Eine Braunsteinabscheidung erfolgt, wie gesagt, bei hinreichend langsamem Zusatz des Oxydationsmittels nur gegen Schluss der Oxydation; dass bei zu raschem Zusatz des Permanganats noch andere Zersetzungen eintreten können, ist ja möglich, und aus diesem Grunde ist das beschriebene Verfahren genau einzuhalten und insbesondere zu Beginn auf einmal nur je 1 ccm, gegen Schluss nur tropfenweise hinzuzufügen.

Aus Falta's Angaben über die Fällung mit Oxalsäure geht hervor, dass er das Product nicht vorher von Asche vollständig befreit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2674 [1901].

hat, und somit in der Oxalsäurefällung Mangansalze und daneben andere anorganische Verbindungen in sehr bedeutender Menge in Händen gehabt hat. Bei dem von mir beschriebenen Verfahren waren die Salze durch sehr oft wiederholtes Fällen mit absolutem Alkohol durchaus entfernt, und die Niederschläge erwiesen sich schliesslich bei der vorgenommenen Probe als aschefrei; es konnten somit weder Mangan- noch Alkali-Salze in ihnen vorhanden sein. Nachdem also die Hauptbedingung für die Reindarstellung des oxalsauren Harnstoffes — die Aschenfreiheit — nicht erfüllt ist, so können die übrigen analytischen Daten betreffs dieses Niederschlages keineswegs als Basis für irgend welche weiteren Conclusionen gelten.

Als directen Gegenbeweis gegen die Einwände, die Falta gegen die quantitative Ueberführung der Harnsäure in Harnstoff äussert, habe ich nachstehenden Versuch ausgeführt, aus dem hervorgeht, dass unter den von mir angegebenen Bedingungen ein Zerfall des Harnstoffes in Ammoniak nicht stattfindet, durch dessen Wiederholung die Richtigkeit meiner Angaben leicht constatirt werden kann.

Etwa 0.1 g Harnsäure wird in ca. 500 ccm destillirtes Wasser gebracht, 5 ccm Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.84 hinzugefügt, und die Oxydation unter Kochen derart durchgeführt, dass zu Beginn je 1 ccm, gegen Schluss je 2—3 Tropfen der Permanganatlösung so lange zugesetzt werden, bis die letzten Tropfen nach ca. 20 Minuten langem Kochen nicht mehr verschwinden. Hierauf wird die Oxydation unterbrochen und der minimale Ueberschuss von Permanganat durch Zusatz einiger Tropfen Oxalsäure entfernt. Von Wichtigkeit ist, dass während der Oxydation die Flüssigkeit nicht unter ca. 350 ccm eingedampft wird. Wird nunmehr eine kleine Probe des Oxydationsgemisches unter Kühlung mit absolut ammoniakfreier Lauge alkalisch gemacht und Nessler's Reagens hinzugefügt, dann entsteht keine Spur einer für Ammoniak charakteristischen Färbung. Hingegen lässt sich aus dem Oxydationsproducte der Harnstoff quantitativ abscheiden.

Die Schlüsse, die Falta aus seinen Experimenten zieht, muss ich somit, soweit sie sich auf meine, in diesen Berichten publicirten Resultate beziehen, als unbegründet zurückweisen.