

Über die Nachweisung von Harnstoff mittelst Oxalsäure.

Von Ernst Brücke.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. März 1882.)

Beim Aufsuchen von Harnstoff bedient man sich gewöhnlich der Salpetersäure als des besseren Hilfsmittels, die Oxalsäure wird erst in zweiter Reihe in Betracht gezogen. Ihre Anwendung kann indessen bedeutend vervollkommen werden. Dies geschieht schon dadurch, dass man das Alkoholextract, in dem der Harnstoff gesucht werden soll, nachdem man es in möglichst wenig Alkohol aufgenommen hat, mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure in Äther versetzt. Das Oxalat ist in Ätheralkohol relativ schwer löslich. Als das beste Verfahren ist mir aber das folgende mit den beigefügten Modificationen erschienen: Man zieht das Alkoholextract, statt es in Äthylalkohol aufzunehmen, mit wenig Amylalkohol in der Wärme aus und filtrirt oder giesst, falls die Flüssigkeit klar ist, vorsichtig ab. Zum Ausziehen dient der käufliche Amylalkohol. Er soll so weit rein sein, dass darin aufgelöste Oxalsäure ihn nicht röthlich oder braun färbt. Ein mässiger Gehalt an Weingeist macht ihn nicht unbrauchbar. Auch der, den ich anwendete, enthielt solchen noch in ziemlicher Menge. Es wurde eine Probe mit Wasser ausgeschüttelt und ein Theil der wässrigen Flüssigkeit abdestillirt. Die Menge des Jodoforms, die mit Hilfe dieses Destillates erhalten werden konnte, zeigte, dass der Gehalt an Äthylalkohol immerhin nicht ganz unbedeutend war. Gleichgiltig ist übrigens dieser Gehalt nicht. Ich habe einige Proben mit einer Portion des Amylalkohols angesetzt, die durch längeres Erhitzen im Schwefelsäurebade von dem grössten Theile ihres Äthylalkohols befreit war, und fand, dass sich bei diesen der oxalsaure Harnstoff vollständiger ausschied. Die Fällung geschieht durch eine kalt gesättigte Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol.

Die Krystalle sind gewöhnlich jetzt noch klein. Zeigen sie sich selbst für die mikroskopische Untersuchung nicht hinreichend gross und ausgebildet, so erwärmt man das Ganze in der Eprouvette, in der der Niederschlag entstanden ist, bis sie sich vollständig wieder aufgelöst haben. Man lässt erkalten, und nun krystallisirt das Oxalat in grösseren und besser ausgebildeten Gestalten heraus.

Man kann auch so verfahren, dass man statt der Lösung von Oxalsäure in Amylalkohol, Oxalsäure in Substanz zusetzt, dann erwärmt, bis sich Alles gelöst hat, und wieder erkalten lässt. Der Gewinn besteht darin, dass man die Menge der Flüssigkeit nicht unnöthig vermehrt, man muss aber einen zu grossen Überschuss von Oxalsäure vermeiden, damit diese nicht beim Erkalten als solche herauskrystallisirt.

Man kann endlich auch die Lösung des Harnstoffs in Amylalkohol mit einer Lösung von Oxalsäure in entwässertem Äther fällen. Die Ausscheidung erfolgt dabei rasch und reichlich, aber die Krystalle, die man erhält, sind meistens klein und mangelhaft ausgebildet, so dass die Erkennung erschwert ist. Wohl aber könnte sich dieses Verfahren da empfehlen, wo man etwa behufs quantitativer Bestimmung den oxalsauren Harnstoff möglichst vollständig gewinnen wollte. Man könnte in solchen Fällen auch erst Oxalsäure in Substanz hinzufügen und erwärmen, um grosse Krystalle zu erhalten, und schliesslich den Überschuss an Oxalsäure mittelst entwässerten Äthers wieder entfernen. Zeigte es sich, dass kein solcher Überschuss vorhanden, sondern noch Harnstoff im Überschuss, so wäre die Ausfällung mittelst der ätherischen Oxalsäurelösung zu beendigen.
