

10%iger Calciumchloridlösung, sowie von Essigsäure (Lösen von Calciumphosphat) die Oxalsäure als oxalsaurer Kalk, den man sammelt, auswäscht, glüht und wägt.

H. D. Dakin¹⁾ verfährt ähnlich.

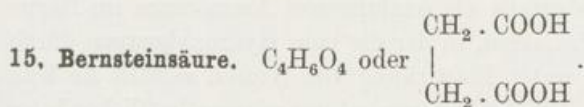
N. A. Orlov²⁾ empfiehlt an Stelle der Calciumsalze die Anwendung von Thoriumsalzen zur Fällung der Oxalsäure. Thoriumoxalat ist sehr schwer löslich in Säuren.

Auf das von A. Bau³⁾ angegebene Verfahren und auf die von E. Salkowski⁴⁾ dagegen erhobenen Bedenken sei hingewiesen.

Eigenschaften der Oxalsäure.

Die Oxalsäure krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen, rhombischen Prismen, ist löslich in Wasser und Alkohol, läßt sich bei langsamem Erhitzen ohne Zersetzung auf 150° erhitzen, zerfällt aber, rasch und stärker erhitzt, in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Das charakteristische Salz, das Kalksalz, krystallisiert in zwei verschiedenen Krystallsystemen (monoklin und tetragonal) je nach der Darstellung. Beim langsamen Ausscheiden aus Lösungen (Harn) bestehen die Krystalle aus zierlichen, glänzenden und das Licht stark brechenden Quadratoktaedern, die mit Briefkuverten Ähnlichkeit haben. (S. Sedimente.)

Die Löslichkeit des Oxalates im Harn erklärt sich oder wird begünstigt durch eine starke saure Reaktion des Harnes, sowie durch einen hohen Gehalt an Magnesiumsalzen bei geringem Gehalte an Kalksalzen.



Auch die Bernsteinsäure, Äthylendicarbonsäure, soll ein normaler Bestandteil des Harnes sein. Innerlich genommen geht sie unverändert in den Harn über. Die in den gegorenen Getränken in geringen Mengen vorkommende Bernsteinsäure dürfte die Ursache für das Vorkommen dieser Säure im Harn bilden; nach reichlichem Spargelgenuß und Asparagin sollen größere Mengen von Bernsteinsäure neben Ammoniak vorgefunden worden sein; Salkowski konnte auf Grund eingehend durchgeführter Versuche diese Befunde nicht bestätigen.

Darstellung.

Man gewinnt die Bernsteinsäure aus dem Harn, indem man diesen mit Baryt fällt, den Überschuß von Baryt durch Schwefelsäure entfernt und das Filtrat eindampft. Die konzentrierte Lösung wird mit Schwefelsäure stark angesäuert und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Den Ätherrückstand reinigt man mit Salpetersäure, die die Bernsteinsäure nicht angreift; der mit Wasser verdünnte braune Ätherextrakt wird zum Kochen erhitzt und während des Siedens tropfenweise so lange reine Salpetersäure hinzugesetzt, bis die Flüssigkeit nur noch gelb gefärbt ist. Aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung krystallisiert die Bernsteinsäure leicht aus.

¹⁾ Journ. of Biolog. chem. 1907. 3. 57.

²⁾ Farm. Journ. 1907. 46. 1.

³⁾ Biochem. Zeitschr. 1921. 114. 221.

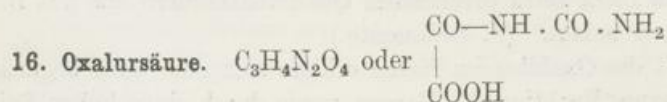
⁴⁾ Ebenda. 1921. 118. 259.

Nachweis.

1. Erhitzt man die reine Säure oder das Natriumsalz mit saurem schwefelsaurem Kalium im Reagenszylinder, so sublimiert die Bernsteinsäure in weißen, zum Husten reizenden Dämpfen.
2. Eisenchlorid bewirkt in Lösungen blaßrote Niederschläge von bernsteinsaurem Eisenoxyd; neutrales essigsaures Blei erzeugt einen weißen, in Bernsteinsäure, Essigsäure und in neutralem Bleiacetat — sämtliche im Überschuß zugesetzt — löslichen Niederschlag.

Eigenschaften.

Die Bernsteinsäure bildet farblose, monokline Prismen, bei 182° (185°) schmelzend. In kaltem Wasser, heißem Alkohol ist sie löslich, wenig löslich in Äther; doch wird die Bernsteinsäure von Äther aus wässrigen Lösungen aufgenommen.



16. Oxalursäure. $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$ oder

Die Oxalursäure kommt als Oxydationsprodukt der Harnsäure in minimalen Mengen jedenfalls als oxalursaures Ammonium im Harn vor und ist als Oxalsäure aufzufassen, in der die eine Hydroxylgruppe durch den Harnstoffrest ersetzt ist; unter Einwirkung von Säuren zerfällt sie leicht in Oxalsäure und Harnstoff. Die Oxalursäure hat nur wissenschaftliches Interesse.

Darstellung.

Man filtriert nach Neubauer¹⁾ 20—50 Liter Harn durch eine relativ kleine Menge gekörnter Tierkohle, die sich in einer pipettenartig geformten Glasröhre von etwa 300 ccm Inhalt befindet; man regelt die Filtration so, daß in 24 Stunden etwa 20 Liter Harn durch die Kohle filtrieren. Die Tierkohle, die zum Sammeln von organisierten Stoffen (Schleim, Epithelien) mit etwas Watte bedeckt wird, die man hie und da erneuert, nimmt oxalursaures Ammonium auf. Die Kohle wird mit destilliertem Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure und Phosphorsäure gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Den Verdampfungsrückstand nimmt man mit heißem Wasser auf, filtriert und konzentriert die Lösung, worauf sich in der Kälte oxalursaures Ammonium krystallinisch ausscheidet; den krystallinischen Rückstand reinigt man durch mehrmaliges Waschen mit Alkohol und Umkrystallisieren aus der wässrigen Lösung.

Qualitativer Nachweis.

1. Charakteristisch ist das Ammoniumsalz, das in seidenglänzenden, langen, an den Enden zugespitzten Prismen, in schönen Doppelbüscheln oder Rosetten angeordnet, krystallisiert, ferner das oxalsaure Silber, aus zierlichen, aus haarfeinen Nadeln zusammen-

¹⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 1868. 7. 225.