

## H.

**Haare.** Die Haare, welche die Epidermis der Säugethiere bedecken und aus derselben entspringen, sind wie diese ohne Gefäße und Nerven, und zeigen in der chemischen Zusammensetzung viele Uebereinstimmung mit dem hornigen Gewebe, welches fast identisch ist mit dem der Epidermis, den Federn und den übrigen verdickten Fortsetzungen der Oberhaut, wie z. B. der Klauen und Nägel. Die mikroskopische Untersuchung zeigt, dass das Haar aus verschiedenen Geweben besteht, die vielleicht auch eine verschiedene Zusammensetzung haben, nämlich aus einer inneren und einer bedeckenden Schicht. Die letztere scheint vorzugsweise das Fett einzuschließen, welches zu der Weichheit und Biogsamkeit der Haupthaare so viel beiträgt. Dieses Fett, welches in ganz ähnlicher Beschaffenheit auf der Wolle der Schaaf vorkommt, ist hier besonders von Chevreul untersucht worden <sup>1)</sup>. Es bleibt auf der Wolle zurück, wenn diese mit Wasser ausgezogen ist, und kann daraus durch Behandlung mit Alkohol gewonnen werden. v. Laer hat gefunden, dass aus den Haaren durch Aether und Alkohol Margarin, Elain, freie Margarinsäure neben einigen Extractivstoffen ausgezogen werden. Diese Fettarten sind aber nicht genauer untersucht worden, so dass es möglich ist, sie seyen identisch mit dem von Chevreul aus der Wolle abgesehenen, die dieser für eigenthümliche Verbindungen erkannte, und deshalb Stearerin und Elaërin (von *ἔλαια*, die Wolle) nannte. Vauquelin hielt dieses Fett für die Hauptursache der Farbe der Haare, und meinte, dass das der schwarzen Haare eine bedeutende Menge sie färbenden Eisens enthielte. Nach Vauquelin lässt sich aus den rothen Haaren ein dunkelrothes, aus braunen ein graugrünes Fett erhalten, was jedoch v. Laer nicht gelang. Im gealterten Haare wird das Fett farblos, und das Haar selbst silberglänzend. Die Ursache des Erbleichens ist nicht mit Vauquelin in einer Ausdünstung der Haut zu suchen, da die Haare von der Spitze aus weiß werden, und bei mehreren Thieren (Mäusen), selbst zuweilen bei Menschen, abwechselnd weiß und gefärbt erscheinen. Auch erbleichen mitten unter schwarzen Haaren einzelne ganz vollkommen.

Bei der chemischen Analyse hat man bisher versäumt, die verschiedenen Gewebe, welche das Haar bilden, von einander zu trennen; Scheerer und v. Laer haben das durch Aether und Alkohol erschöpfte Haar bei + 120° C. getrocknet und analysirt. Beide stimmen sehr nahe mit einander überein. v. Laer fand (C = 75,12)

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. XXII, 227. XXVII, 57.

C	49,78
H	6,36
N	17,14
O	26,72.
S	

100,00.

Die Menge der Asche ist dabei in Abrechnung gebracht; die des Schwefels ist im Mittel 5 %. Van Laer fand bei den verschieden gefärbten Haaren folgenden Schwefelgehalt: Braune Haare 4,98—5,44 %; schwarze Haare 4,85—5,22; rothe Haare 5,02; graue Haare 4,63—4,95. Außerdem scheinen sie eine kleine Menge Phosphor zu enthalten.

Kocht man die Haare bei einer hohen Temperatur im Papin'schen Topfe, so bildet sich eine klebrige Masse, gefärbtes Oel scheidet sich aus, und die farblose Flüssigkeit riecht nach Schwefelwasserstoff. Hierdurch bemerkte Vauquelin den Schwefelgehalt der Haare. Die Lösung enthält keinen Leim; jedoch wird sie durch Chlor, Bleiessig, Gerbsäure und concentrirte Säuren gefällt, ebenso wie eine auf gleiche Weise aus Horn erhaltene Flüssigkeit. Kocht man Haare lange Zeit bei 100°, so erhält man eine ähnliche, nur nicht so concentrirte Lösung, das Haar wird spröde und brüchig. Als v. Laer diese ausgekochten Haare dreimal 16 Stunden bei 8 $\frac{1}{2}$  Atmosphäre Druck kochte, hatten sie ihre Form noch beibehalten, waren jedoch dünner geworden, während eine hellrothe Lösung entstanden war, welche graue, abgeriebene Partikelchen enthielt, und nicht zu fester Consistenz gebracht werden konnte. Diese Lösung hat entschieden andere Reactionen, wie eine auf gleiche Weise aus Eiweiß erhaltene.

Auf der Gegenwart des Schwefels beruhen die meisten üblichen Mittel, die Haare zu schwärzen. Ein gewöhnliches Mittel ist salpetersaures Silberoxyd, welches man, um die gleichzeitige Schwärzung der Haut zu vermeiden, mit Kalkhydrat und Fett zu einer Pomade anreibt; mit Blei schwärzt man es am einfachsten durch längern Gebrauch eines Bleikamms. Schneller wirksam, wenn gleich umständlicher, ist ein Gemenge von 1 Th. Mennige, 4 Th. Kalkerdehydrat mit einer sehr schwachen Lösung doppelt kohlensauren Kali's. Das damit bestrichene Haar wird mit einer Wachstaffetkappe bedeckt. Der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff wird von dem mit der Kalkerde eingedrunge- nen Bleioxyd aufgenommen. Am tiefsten färbt das Haar, aber auch die Haut, eine Lösung von Pyrogallussäure.

Außer jenen Oelen ziehen Alkohol und Wasser die durch die Ausdünstung sich abgesetzten Stoffe aus den Haaren, nebst einigen Salzen, Extractivstoffe, die denen des Fleisches ähnlich sind, und, nach Berzelius, milchsaures Ammoniak.

Bei Zutritt der Luft erhitzt, schmilzt das Haar, indem es sich stark aufbläht, sich kräuselt und endlich entzündet. Es stößt einen widrigen, charakteristischen Geruch dabei aus, und hinterlässt eine schwer verbrennliche, stickstoffreiche aufgequollene Kohle. Bei abgehaltener Luft liefert es  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an wässriger und öligiger Flüssigkeit, die mit Schwefel- und Cyanammonium überladen ist, neben den gewöhnlichen flüssigen und gasförmigen Destillationsproducten thierischer Stoffe; sodann etwa  $\frac{1}{4}$  seines Gewichts an Kohle. Aeschart man diese ein, so bleibt eine weiße oder röthliche Asche, welche nach Vauque-

lin  $1\frac{1}{2}\%$  beträgt; v. Laer fand die Aschenmengen der verschiedenen Haare folgendermaßen:

	Asche in Proc.	Lösl. Stoffe.	Eisenoxyd.	Erdsalze.
Braunes Haar	0,54	0,17	0,058	0,312
	1,10	0,51	0,390	0,200
	0,32	—	—	—
Schwarzes Haar	1,02	0,29	0,214	0,516
	1,15	—	—	—
Roths Haar	1,30	0,93	0,170	0,200
	0,54	0,27	0,270	0,000
Graues Haar	1,00	0,27	0,231	0,528
	0,75	—	—	—

Vauquelin fand, dass die Asche namentlich aus Chlornatrium und Kalksalzen der Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure bestehe, dabei auch viel Kieselsäure enthalte; diese sey mehr in den gefärbten als den weißen Haaren enthalten, welche dagegen viel phosphorsaure Magnesia enthalten. In den schwarzen herrsche das Eisenoxyd vor, welches, mit Schwefel verbunden, diese färbe; in den weißen verschwinde dasselbe. Mit v. Laer's Beobachtung stimmt dies nicht. Kupferarbeiter, wie auch die Einwohner von Fahlun, haben oft grünlich gefärbtes Haar; ihre Asche enthält Kupferoxyd. Die Asche der Pferdehaare ist sehr bedeutend. Nach Fourcroy und Vauquelin 12% phosphorsaure Kalkerde, wogegen der Huf nur 4% enthält<sup>1)</sup>. Die Kieselsäure beschränkt sich nicht auf das Haar: sie erscheint in den Federn, Horn und dem Schildpatt. Henneberg hat sie im Blute der Hühner nachgewiesen<sup>2)</sup>, Millon im menschlichen Blute<sup>3)</sup>. Gorup-Besanez hat die Verbreitung der Kieselsäure im Thierreich namentlich untersucht, und sie am häufigsten angetroffen bei Thieren, welche eine Körnernahrung haben<sup>4)</sup>. Chlor und Chlorwasser wirken ziemlich langsam auf das Haar ein; nach mehrtägiger Wirkung auf das vom Fett und andern ausziehbaren Stoffen befreite Haar zerstört das Chlorwasser langsam seine Farbe, ohne seine Form anzugreifen; Wärme unterstützt sehr diese Wirkung, die abfiltrirte Flüssigkeit hält wenig organische Substanz und Salmiak. Das ungelöste Haar ist farblos, riecht lange nach chloriger Säure, und besitzt die Zusammensetzung des chlorigsaurigen Proteïn von Mulder. v. Laer fand, dass bei der Lösung der Substanz in Ammoniak sich Stickstoff entwickle; die Flüssigkeit enthält dann Salmiak, der durch Alkohol gelöst werden kann. Die organische Substanz bleibt dann chlorfrei zurück, und hat die Zusammensetzung von Mulder's Trioxyproteïn, bis auf 1 Aeq. Wasser<sup>5)</sup>. Gegen Alkalien verhält sich das Haar ähnlich wie Horn, ohne sich jedoch darin bis zur Knetbarkeit zu erweichen. Durch Kali kann man eine dem Proteïn sehr ähnliche Substanz aus dem Haare ausziehen und durch Schwefelsäure fällen. Auf der Auflöslichkeit in Alkalien beruht das Haarvertilgungsmittel, das Rhusma, welches aus 1 Thl. Auripigment und 9 Thle. Kalkerdehydrat besteht. Mit demselben Effect wendet man Calciumsulphhydrat an.

Md.

<sup>1)</sup> Scheerer's Journ. 2. 447.

<sup>2)</sup> Liebig's Annal. LXI. 255.

<sup>3)</sup> Journ. f. prakt. Chem. XLIII. 389.

<sup>4)</sup> Liebig's Annal. LXI. 46. LXVI. 321.

<sup>5)</sup> v. Laer, Liebig's Annal. XLV. 147.

**Haarkies** (*Nickel sulfuré. — Sulphuret of Nickel*). Von der einfachen Zusammensetzung NiS; zuweilen mit etwas Schwefelkupfer und Schwefeleisen, wahrscheinlich von beigemengtem Kupferkies herührend. Concentrirte Salpetersäure greift das Mineral nur wenig an; Königswasser löst es vollständig. Vor dem Löthrohre lassen sich seine beiden wesentlichen Bestandtheile leicht nachweisen. In einer offenen Glasröhre geröstet, entwickelt es schwellige Säure. Das gut abgeröstete Pulver verhält sich zu Borax und Phosphorsalz wie Nickeloxyd; zuweilen zeigt sich hierbei zugleich eine schwache Kobaltreaction. — Von messinggelber oder speisgelber Farbe, zuweilen verschiedenfarbig angelauten. Metallisch glänzend. Härte zwischen Kalkspath und Flussspath. Spec. Gew. = 5,26—5,28. Bildet nadel- oder zart haarförmige Krystalle, gewöhnlich zu Büscheln gruppiert oder zu verworrenen Geweben zusammengewachsen. — Findet sich zu Andreasberg im Harz, Johann-Georgenstadt in Sachsen, Joachimsthal und Przibram in Böhmen u. s. w. — Klaproth war der erste, welcher dieses Mineral näher untersuchte. Er hielt es für gediegen Nickel, mit etwas Arsenik verunreinigt. Berzelius wies nach, dass dasselbe einen beträchtlichen Gehalt an Schwefel besitze, und durch Arfvedson's Analyse wurde seine Zusammensetzung vollständig ermittelt. Th. S.

Haarröhrchenkraft s. Capillarität. Bd. II. S. 73.

Haarsalz s. Federalaun.

**Hämacyanin.** Sanson<sup>1)</sup> beschrieb einen kleinen Farbstoff, welcher im gesunden Blute vorkommen soll, nach ihm aber von Niemanden wieder beobachtet wurde. Man soll, um denselben darzustellen, das Blut mit basisch essigsaurem Bleioxyd fällen, den Niederschlag zur Trockene bringen und darauf mit Alkohol von 0,80 ausziehen, der sich damit blau färbt. Die ersten spirituösen Auszüge setzen Fett ab und trüben sich beim Erkalten, spätere bleiben klar; aus ihnen kann man den Farbstoff rein erhalten, wenn man den Rückstand mit Wasser, darauf mit Aether und endlich mit Alkohol extrahirt. Der blaue Farbstoff ist in Wasser und Aether unlöslich, von kochendem Alkohol wird er aufgenommen, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Von concentrirten Säuren mit Ausnahme der Schwefelsäure wird er nicht zersetzt. Durch Ammoniak wird die Lösung grün, Chlor entfärbt sie; die entfärbte saure Flüssigkeit enthält kein Eisen. F.

**Hämaphaeïn** (brauner Blutfarbstoff), ein noch ungenügend erkanntes Pigment, welches nach Sanson und Simon dem Blutserum die gelbe Farbe ertheilt. Simon erhielt es aus dem nach Lecanu's Methode dargestellten Hämatin, nachdem dieses aus seiner sauren alkoholischen Lösung durch Uebersättigen mit Ammoniak und Verdunsten zur Trockene dargestellt worden war, durch Kochen mit Aether, Wasser und Alkohol. Die intensiv gelb gefärbten Lösungen enthalten außer dem Hämaphaeïn noch Fett, Extractivstoffe und Salze, welche sich nicht vollkommen abscheiden lassen. Sanson fand in der durch Chlor entfärbten Auflösung kein Eisen. F.

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm., Jahrg. 1835, S. 420

**Hämatein.** Eigenthümlicher organischer Körper, Zersetzungsproduct des Hämatoxylin. Entdeckt von Erdmann <sup>1)</sup>. Formel:  $C_{40}H_{15}O_{16}$  oder  $C_{40}H_{14}O_{15} + HO$ .

Das Hämatein bildet sich, wenn Hämatoxylin der gleichzeitigen Einwirkung von Sauerstoff oder Luft und einer starken Base ausgesetzt ist. 1 At. Hämatoxylin  $= C_{40}H_{17}O_{15}$  nimmt hierbei 3 At. Sauerstoff auf und bildet damit 1 At. Hämatein, welches mit der Basis in Verbindung tritt, und 2 At. Wasser. Zur Darstellung des Hämateins bedient man sich als Base des Ammoniaks; man löst Hämatoxylin in wässerigem Ammoniak auf, und lässt diese Lösung in einer leicht bedeckten Schale unter öfterem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, bis sie eine dunkelkirschrothe Farbe angenommen hat und in dickeren Schichten ganz undurchsichtig ist. Sie muss dabei beständig nach Ammoniak riechen, dieses daher von Zeit zu Zeit in kleinen Antheilen zugesetzt werden, weil bei mangelndem Ammoniak Hämatoxylin sich ausscheiden würde. Andererseits darf auch nicht zu viel Ammoniak auf ein Mal hinzugefügt werden, weil dann das entstandene Hämatein sich weiter verändert und die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt. Nach Eintritt der richtigen tief schwarzrothen Farbe der Flüssigkeit vermischt man dieselbe bis zur schwach sauren Reaction mit Essigsäure; das Hämatein wird dadurch als brauner Niederschlag ausgeschieden, den man auf einem Filter sammelt, mit Wasser wäscht und trocknet.

Das Hämatein erscheint im frisch gefällten Zustande als ein aufgequollener Niederschlag von rothbrauner Farbe, ähnlich dem Eisenoxydhydrat. Beim Trocknen wird es dunkelgrün, metallisch glänzend, in dünnen Schichten roth durchscheinend. Auf dem Strich und beim Zerreiben erscheint die grüne Masse jedoch rothbraun, und giebt ein Pulver von um so reinerer rother Farbe, je feiner es zerrieben wird. In kaltem Wasser ist das Hämatein nur langsam löslich, leichter in siedendem, ohne sich beim Erkalten wieder auszuschcheiden. Die Lösung hat eine gelbbraune Farbe. Dampft man sie schnell ab, so bildet das sich abscheidende Hämatein an der Oberfläche metallisch glänzende schmutzig grüne Blättchen, die beim Umrühren untersinken, und durch neue ersetzt werden. Wird die Lösung bis auf ein kleines Volum abgedampft, so wird beim Erkalten das Hämatein entweder in krystallinischen rothbraunen Körnern ausgeschieden, oder die Flüssigkeit erstarrt zu einer rothbraunen Gallerte, in der sich beim Zerrühren in Wasser kleine schimmernde krystallinische Blättchen wahrnehmen lassen, die unter dem Mikroskop als durchsichtige abgerundete röthliche Schuppen erscheinen. In Alkohol ist das Hämatein mit rothbrauner Farbe löslich, von Aether wird es in geringer Menge mit bernsteingelber Farbe aufgelöst. In Kali löst es sich mit purpurrother Farbe, die in beiden Fällen an der Luft bald in Braun übergeht, indem das Hämatein sich zersetzt. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe gelöst, die beim Vermischen mit Wasser in Gelb übergeht. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit hellbrauner Farbe gelöst und durch Wasser als hellbraunes Pulver größtentheils wieder gefällt. Durch Schwefelwasserstoff wird die Farbe seiner Auflösung heller, so dass anscheinend eine Umwandlung in Hämatoxylin stattfindet. Nach Erdmann ist

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. Bd. XXVI. S. 207.

dies jedoch nicht der Fall, sondern die Flüssigkeit nimmt, bei abgehaltener Luft verdunstet, die rothe Farbe wieder an und giebt unverändertes Hämatein, so dass der Schwefelwasserstoff nach Art einer schwachen Säure blofs die Farbe zu modificiren scheint. Durch Zink und Salzsäure scheint dagegen eine Umwandlung in Hämatoxylin einzutreten. Das Hämatein ist nicht flüchtig und lässt beim Erhitzen eine sehr voluminöse Kohle als Rückstand.

Das Hämatein vereinigt sich leicht mit Salzbasen und bildet mit denselben Verbindungen von zum Theil sehr schöner blauer, violetter oder rother Farbe. In diesen Verbindungen wird es indess unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sehr rasch zersetzt, und in eine braune, humusähnliche Substanz übergeführt, weshalb es sehr schwierig ist, dieselben rein zu erhalten (vergl. auch den Art. Hämatoxylin). In Kali löst es sich mit blauer Farbe, die an der Luft bald in Roth und dann in Braun übergeht. In Ammoniak löst es sich mit prächtiger Purpurfarbe, die bei Luftzutritt ebenfalls bald braun wird. Die Ammoniak-Verbindung, das Hämatein-Ammoniak, ist bis jetzt die einzige, welche im reinen Zustande dargestellt und analysirt wurde. Man stellt sie am besten direct aus dem Hämatoxylin dar, indem man dasselbe auf angegebene Art bei Zutritt der Luft mit Ammoniak behandelt, bis die Flüssigkeit eine tief schwarzrothe Farbe angenommen hat. Beim Stehen scheidet sich dann das Hämatein-Ammoniak in blauschwarzen, körnigen Krystallen daraus ab, die man sogleich von der Flüssigkeit trennt, durch wiederholtes Pressen zwischen Papier von der Mutterlauge befreit und dann bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure trocknet, weil sie, so lange sie feucht sind, leicht einen Antheil Ammoniak verlieren. Dies findet auch mit dem noch in der Mutterlauge gelösten Salz Statt, so dass durch Verdunsten desselben, selbst ohne Erwärmung, fast nur ammoniakfreies Hämatein erhalten wird, und man daher, wenn man dieses auch als Ammoniakverbindung gewinnen will, sie fortwährend ammoniakalisch erhalten muss. Das Hämatein-Ammoniak bildet kleine, violett-schwarze Körner, die unter dem Mikroskop als durchsichtige, violette, vierseitige Prismen erscheinen. In Wasser ist es leicht mit intensiver Purpurfarbe löslich, mit Alkohol bildet es eine braunrothe Lösung, die aber durch Zusatz von Wasser purpurroth wird. Durch Erhitzen bis  $100^{\circ}$  verliert es Ammoniak und Wasser, und lässt fast ammoniakfreies Hämatein zurück. Bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Salz, wenn es trocken ist, kein Ammoniak, aus dem noch feuchten verdunstet jedoch leicht ein Theil desselben mit dem Wasser. Nach der Analyse von Erdmann ist es nach der Formel  $C_{40}H_{14}O_{15} + 2NH_3O$  zusammengesetzt. — Die wässerige Lösung des Hämatein-Ammoniaks bildet mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge von unlöslichen Hämateinverbindungen. Essigsäures Bleioxyd giebt auf diese Art einen dunkelblauen, schwefelsäures Kupferoxyd einen blavioletten, Zinnchlorür und Wismuthsalze einen violetten, Eisenalaun einen schwarzen Niederschlag. Chlorbaryum giebt eine dunkel purpurrothe Fällung, die an der Luft schmutzig braun wird. Beim Vermischen mit salpetersaurem Silberoxyd wird Silber reducirt. Der braune Bleiniederschlag ist ein basisches Salz und besitzt keine constante Zusammensetzung. Beim Auswaschen erleidet er, ebenso wie der aus Hämatoxylin mit Bleilösung erzeugte Niederschlag, eine fortwährende Veränderung, wobei das Waschwasser eine bräunliche Farbe annimmt.

Dabei entsteht keine Kohlensäure, die in dem Niederschlag enthaltene organische Substanz wird aber ärmer an Wasserstoff. *Schn.*

Hämatein-Ammoniak s. Hämatein.

Hämatin I. s. Hämatoxylin.

Hämatinsalpetersäure. Mit diesem Namen hat Wöhler eine Säure bezeichnet, welche aus der sogenannten Picrinsalpetersäure (Trinitrophenylsäure) durch Behandlung mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht, da die Auflösungen ihrer Salze eine blutrothe Farbe besitzen. S. Trinitrophenylsäure, Verwandlungen derselben, unter Phenylsäure. *H. K.*

Hämatogenete, Blutbilder. Wir begreifen unter diesem Namen die Gruppe der eiweißartigen Verbindungen der früher sogen. Proteinstoffe, vergl. Art. Blutbilder im Supplemente.

Hämatoglobulin, vergl. Blut.

Hämatin II. und

Hämatosin s. Blut.

Hämatoxylin, (*Haematin*, *Hématine* nach Chevreul). Eigenthümlicher krystallisirbarer organischer Körper, enthalten im Campeche- oder Blauholz (*Haematoxylon Campechianum*). Entdeckt von Chevreul, näher untersucht von Erdmann <sup>1)</sup>. Formel des wasserfreien Hämatoxylins:  $C_{40}H_{17}O_{15}$ . Das krystallisirte enthält 8 oder 3 At. Wasser (Erdmann).

Nach Chevreul wird das Hämatoxylin dargestellt, indem man das geraspelte Holz bei 50° bis 55° mit Wasser auszieht, den Auszug zur Trockne verdampft, und den Rückstand mit starkem Alkohol behandelt, welcher das Hämatoxylin daraus auflöst, mit Zurücklassung eines braunen Absatzes. Die weingeistige Lösung wird destillirt, bis der größte Theil des Alkohols entfernt ist, der Rückstand hierauf mit etwas Wasser vermischt, und diese Mischung der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Hämatoxylin sich allmählig in Krystallen ausscheidet. Es wird durch Waschen mit etwas Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge, welche durch Verdunsten noch mehr Krystalle giebt, wird zuletzt eingetrocknet, und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, welches dann durch Verdunstung noch einen Antheil Hämatoxylin liefert, während eine braune Materie ungelöst bleibt, die eine Verbindung von Hämatoxylin mit Absatzmaterie zu seyn scheint. Nach Erdmann bedient man sich zur Ausziehung des Hämatoxylins aus dem wässerigen Extract statt Alkohol besser des Aethers, weil dieser ein leichter zu reinigendes Product giebt. Um das Ausziehen des Holzes und das Verdampfen des Auszuges zu umgehen, wendet man zweckmäßig das im Handel vorkommende Blauholzextract an. Dieses wird gepulvert, zur Verhinderung des Zusammenbackens mit Quarzsand gemengt, und das Gemenge mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Aether unter öfterem Umschütteln mehrere Tage zusammengestellt. Der braungelbe Aetherauszug wird dann klar abgegossen, und der Aether davon abde-

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem. Bd. XXVI, S. 193.

stillirt, bis der Rückstand fast syrupartig ist, worauf man denselben mit etwas Wasser vermischt und in einer lose bedeckten Schaal stehen lässt. Bei richtig getroffenem Wasserzusatz schießt das Hämatoxylin im Verlaufe einiger Tage in Krystallen an, die man durch Waschen mit kaltem Wasser und Auspressen zwischen Fließpapier von der braunen Mutterlauge befreit. Letztere liefert durch Verdunsten noch mehr Krystalle und aus dem ein Mal ausgezogenen Extract kann durch nochmalige Behandlung mit Aether noch eine der ersten ziemlich gleiche Menge von krystallisirtem Hämatoxylin gewonnen werden. 2 Pfund Blauholzextract lieferten durch Ausziehen mit 10 Pfund Aether 3 bis 4 Unzen Hämatoxylin.

Das reine Hämatoxylin bildet nach Erdmann durchsichtige und stark glänzende, nadelförmige Krystalle, die von einigen Linien Länge erhalten werden können. Ihre Farbe ist, je nach ihrer Größe, strohgelb bis honiggelb, ohne alle Beimischung von Roth. Durch Zerreiben geben sie ein weißes oder blafgelbes Pulver. Ihre Form ist nach Wolf die einer rechtwinkligen Säule, mit verschiedenen gegen die Achse geneigten Endflächen, welche es wahrscheinlich machen, dass die Krystalle dem 2- und 1 gliedrigen System angehören. Sie enthalten 8 At. oder 16,03 Proc. Krystallwasser, welches sie in trockener Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil verlieren, wobei sie undurchsichtig und trübe werden. Bei 100° bis 120° wird das Wasser vollständig ausgetrieben. Wird das Hämatoxylin rasch auf 100° erwärmt, so schmilzt es dabei zuerst in seinem Krystallwasser. Aufser diesen Krystallen mit 8 At. Wasser, welche man gewöhnlich erhält, kann das Hämatoxylin noch andere bilden, in denen der Wassergehalt 3 At. oder 6,6 Proc. beträgt. Man erhält dieselben, indem man Hämatoxylin bei Siedhitze in Wasser bis zur Sättigung auflöst, und diese Lösung in einer verkorkten Flasche stehen lässt. Es scheidet sich dann erst nach längerer Zeit wieder aus, und bildet hellgelbe körnige Krystalle von nicht bestimmbarer Form, die zu harten Krusten vereinigt sind, und von den Krystallen mit 8 At. Wasser sich auch dadurch unterscheiden, dass sie in trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verwittern.

Das Hämatoxylin besitzt nach Erdmann einen intensiv süßholzartigen, durchaus nicht bitteren oder adstringirenden Geschmack, wie ihn Chevreul gefunden hat, dessen Angabe wohl durch die Unreinheit seines Präparats sich erklärt. Es wird von kaltem Wasser nur langsam und in geringer Menge aufgelöst, die gesättigte Auflösung hat eine blafs strohgelbe Farbe. In der Siedhitze löst es sich sehr reichlich mit gelber Farbe auf, und beim Erkalten krystallisirt es aus der Auflösung, je nach der Concentration, mit 8 oder mit 3 At. Wasser. In Alkohol und Aether ist das Hämatoxylin ebenfalls auflöslich, und in ersterem leichter wie in letzterem. Aus der mit Wasser vermischten Aetherlösung krystallisirt es bei freiwilligem Verdunsten; die Lösung in wasserfreiem Aether hinterlässt es dagegen als eine amorphe, gummiähnliche Masse. Das Hämatoxylin ist nicht flüchtig; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Zurücklassung vieler Kohle, ohne Bildung eines Sublimats. Eine eigenthümliche Veränderung erleidet es durch das Licht. Es wird nämlich, wenn es im festen Zustande dem Sonnenlicht ausgesetzt wird, an der demselben zugekehrten Seite roth gefärbt, und diese Färbung, welche mit keiner merklichen Veränderung der Zusammensetzung verbunden ist, erfolgt sowohl in der Luft in einer zugeschmolzenen



Röhre, wie im luftleeren Raum. Bei den Krystallen mit 3 At. Wasser tritt sie weit rascher ein, wie bei denen, welche 8 At. Wasser enthalten. Verdünnte Säuren zeigen auf das Hämatoxylin eine gewisse Einwirkung, indem sie im Allgemeinen seine Lösung intensiver gelb oder rothgelb färben. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit rothbrauner Farbe auf, dem Anscheine nach ohne Zersetzung. Salzsäure färbt es purpurroth, die Lösung giebt aber durch Verdampfen unverändertes Hämatoxylin. Verdünnte Salpetersäure röthet seine Lösung, concentrirte zerstört es schon in der Kälte mit heftigem Aufbrausen und unter Bildung von Oxalsäure. Durch Chromsäure wird das Hämatoxylin mit heftigem Aufbrausen zersetzt und zu einer braunen Flüssigkeit aufgelöst. Chlor, in seine Lösung geleitet, zersetzt es ebenfalls, und bildet eine braune Flüssigkeit, die beim Abdampfen schwarze häutige Massen absetzt. Mit einer Auflösung von Hausenblase giebt das Hämatoxylin einen schwachen weislichen Niederschlag, der beim Erhitzen sich auflöst.

Das Hämatoxylin besitzt grofse Neigung, sich mit Salzbasen zu verbinden, und bildet mit denselben, wenigstens mit den ungefärbten, farblose Verbindungen, die aber an der Luft sich rasch verändern und unter Sauerstoffaufnahme in rothe oder blaue Körper übergehen, wobei in manchen Fällen der Oxydationsprocess stehen bleibt, während in anderen diese Stoffe sich noch weiter verändern, und das Hämatoxylin dadurch zuletzt in eine braune, in Wasser lösliche, den Modersubstanzen ähnliche Masse umgewandelt wird. Aus diesem Grunde gelang es auch nicht, das Atomgewicht des Hämatoxylins durch Verbindung mit einer Base zu controliren, und es ist daher nicht ermittelt, ob das vom Krystallwasser befreite Hämatoxylin noch durch Basen abscheidbares Wasser enthält. Kali, der Auflösung des Hämatoxylins hinzugefügt, bewirkt sogleich eine veilchenblaue Färbung; geschieht die Mischung bei möglichstem Abschluss der Luft, z. B. in einer Glocke über Quecksilber, so ist diese Färbung sehr hell, und bei gänzlich abgehaltenem Sauerstoffzutritt würde wahrscheinlich gar keine Färbung eintreten. An der Luft verwandelt sich die blaue Farbe der Mischung allmählig erst in Purpurroth, dann in Braungelb und zuletzt in ein schmutziges Braun, wobei mit grofser Lebhaftekeit Sauerstoff absorbirt wird. Dabei scheint keine Kohlensäure zu entstehen und das braune Endproduct wird durch Säuren nicht gefällt. Barytwasser giebt mit der Lösung des Hämatoxylins in luftfreiem Wasser im ersten Augenblick einen weissen oder blafsblauen Niederschlag, der aber an der Luft bald dunkelblau und darauf braunroth wird. Der braunroth gewordene Niederschlag giebt durch Zersetzung mit Schwefelsäure, wobei sich keine Kohlensäure entwickelt, eine braunrothe Flüssigkeit. Kalk und andere Erden bedingen ähnliche Veränderungen, und es nehmen daher, wenn man zum Filtriren der Hämatoxylinlösung ein mit solchen basischen Stoffen imprägnirtes Papier anwendet, die ersten Portionen der durchlaufenden Flüssigkeit eine dunkle Färbung an. Sehr interessant, insofern der chemische Vorgang dabei vollständig aufgeklärt wurde, ist die Umwandlung des Hämatoxylins unter dem gleichzeitigen Einfluss von Sauerstoff und Ammoniak. Bringt man Hämatoxylin mit wässerigem Ammoniak zusammen, so löst es sich darin auf, und die Lösung nimmt, selbst wenn die Mischung in einer Glocke über Quecksilber geschieht, sofort eine rosenrothe oder hell purpurrothe Farbe an. In diesem Zustande mit einer Säure vermischt, färbt sie sich gelb, ohne Bil-

dung eines Niederschlages, und beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure giebt sie Krystalle von unverändertem Hämatoxylin, mit Zurücklassung einer tief rothen Mutterlauge. Ueberlässt man sie dagegen der Einwirkung der Luft, so färbt sie sich alsbald unter Sauerstoffaufnahme erst prachtvoll purpurroth, und dann immer dunkler, bis sie zuletzt schwarzoth und fast ganz undurchsichtig wird. Je mehr freies Ammoniak die Flüssigkeit enthält, desto rascher erleidet sie diese Veränderung. Aus dem Hämatoxylin entsteht hierbei dadurch, dass ein Theil des in ihm enthaltenen Wasserstoffs sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet, ein neuer Körper, den Erdmann Hämatein genannt hat (s. d. Art.), und der in der rothen Flüssigkeit in Verbindung mit Ammoniak (s. d. Art. Hämatein) enthalten ist. Es ist so gut wie gewiss, dass bei Anwendung anderer Basen aus dem Hämatoxylin derselbe Körper entsteht, und dass derselbe in Vereinigung mit den Basen die blauen oder purpurrothen Verbindungen bildet, in diesen aber rasch eine weitere Veränderung erleidet. In einer Luft, welche freies oder kohlen-saures Ammoniak enthält, erleidet sowohl das feste wie das aufgelöste Hämatoxylin dieselbe Veränderung, und der geringste Ammoniakgehalt der Luft reicht hin, dasselbe roth zu färben, so dass, nach Erdmann, das Hämatoxylin das empfindlichste Reagens auf Ammoniak bildet, und man alle Arbeiten mit demselben, um seine Zersetzung zu vermeiden, in einer möglichst ammoniakfreien Luft vornehmen muss. Eine roth gefärbte Hämatoxylinlösung lässt sich übrigens durch Schwefelwasserstoff wieder entfärben, und giebt dann beim Verdunsten wieder unverändertes Hämatoxylin, während das aus einer gerötheten Lösung krystallisirte rothgelb oder braun-gelb ist. Bleioxyd färbt sich mit der Lösung des Hämatoxylins zuerst blau, bei längerem Stehen grau, indem Blei reducirt wird. Quecksilberoxyd wird beim Erwärmen mit Hämatoxylinlösung schwarz. Aus salpetersaurem Silberoxyd und aus Goldchlorid werden durch Erwärmen mit Hämatoxylinlösung die Metalle reducirt. Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales, wie basisches, giebt mit Hämatoxylin einen Niederschlag, der im Anfang vollkommen weifs ist, sich aber an der Luft sehr schnell blau färbt, und nach dem Trocknen dunkelblau erscheint. Kupfersalze geben schmutzig grünlich graue Niederschläge, die an der Luft rasch eine dunkelblaue mit kupferartigem Schein verbundene Farbe annehmen. Zinnchlorür giebt einen rosenrothen, sich nicht verändernden Niederschlag, Eisenaalaun erst nach einiger Zeit eine geringe schwarzviolette Fällung. Alaun giebt eine hellrothe Färbung, ohne Bildung eines Niederschlages.

*Schn.*

Härte s. Cohäsion. Bd. II. S. 328.

Härten des Stahls s. Stahl.

Hagel. Man versteht unter Hagel Niederschläge von Eiskörnern, welche entweder undurchsichtig schneeartig sind (Graupeln), oder nur einen derartigen Kern haben und übrigens aus dichtem undurchsichtigen Eise bestehen (eigentlicher Hagel). Diese Niederschläge haben einen durchaus lokalen Charakter, und wenn sie oft lange Strecken durchziehen, so fallen sie doch nur auf einem schmalen Streifen zu Boden. Bei Tag hagelt es öfter, als bei Nacht, am häufigsten zur Zeit der größten Tageswärme; bei uns in Deutschland im Frühling und Sommer öfter, als im Herbst und Winter, während in England das umgekehrte

Verhältniss stattfindet. Zwischen den Wendekreisen hagelt es zwar in großer Höhe auch, in der Tiefe aber kommen die Körner geschmolzen, als große Regentropfen an. Dem Hagel geht immer eine rasche und auffallend starke Wolkenbildung voran, welche durch große Schwüle am Boden, und den durch eine ungewöhnlich rasche Wärmeabnahme nach Oben verstärkten aufsteigenden Luftstrom bedingt und mit starker Elektrizitätsentwicklung verbunden ist. Der Hagel ist daher fast immer von Blitz und Donner begleitet und fällt stofsweise in einzelnen Schauern herab. Man bemerkt auffallend stürmische Bewegung in den oft tief herabhängenden Wolkenmassen; das Verhalten des Barometers beweist, dass Südwest mit Nordost im Kampfe, meist von letzterem verdrängt wird. Volta, von der Erfahrung ausgehend, dass, wenn es hagelt, immer wenigstens zwei starke Wolkenschichten übereinander schweben, glaubte, dass die tiefere Wolkenschicht, oben von der Sonne beschienen, rasch verdampfe, dass hierdurch eine heftige Kälte entstehe, das entbundene Wassergas sich aber zu einer mit entgegengesetzter Elektrizität geladenen Wolke verdichte, und dass die Hagelkörner, ehe sie herabfielen, wiederholt durch elektrische Abstofsung zwischen beiden Wolkenschichten hin- und hergeworfen würden, woraus sich denn auch das Geräusch erklären sollte, welches man bei herannahendem Hagel vernommen haben will. Diese Theorie ist indess durch starke Gründe angefochten, und Kämtz nimmt vielmehr an, dass die obere Wolkenschicht zuerst entstehe aus Cirres, deren Schneeflocken durch den Kampf südlicher und nördlicher Winde, sowie durch die von unten aufsteigende Luft umbergewirbelt, sich zu runden Körnern verdichten, welche dann je nach der Beschaffenheit der tieferen Luftschichten in Regen zerschmelzen, oder in der tieferen Gewitterwolke mehr Reif ansetzen und sich zu dickeren Graupeln gestalten, oder endlich, wenn sie durch wasserhaltige Wolken fallen, sich mit Eis überziehen und als eigentlicher Hagel an den Boden gelangen. Z.

**Hahnemann'sche Weinprobe.** Mit diesem Namen bezeichnet man eine schwefelwasserstoffhaltige Lösung von Weinstein-säure. Sie wurde von Hahnemann dargestellt, um damit Wein zu prüfen, den man eines Gehaltes an Blei verdächtig hält. Man bereitet Schwefelcalcium durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver oder nach einer alten Vorschrift durch heftiges Glühen eines Gemenges aus gleichen Theilen gepulverter Austerschalen und Schwefel. Man mengt hierauf gleiche Gewichtstheile Schwefelcalcium und Weinstensäure im gepulverten Zustand mit einander, übergießt das Gemenge mit seinem 32fachen Gewicht Wasser in einer dadurch nicht ganz erfüllten starken Flasche, die man sogleich gut verkorkt und während  $\frac{1}{2}$  Stunde oft umschüttelt. Bei ruhigem Stehen klärt sich die Flüssigkeit und wird dann hell in ein anderes Gefäß abgegossen, in dem sich doppelt so viel Weinstensäure befindet, als man anfänglich angewandt hat. Die Menge der vorhandenen freien Säure verhindert, dass diese Schwefelwasserstofflösung Eisen niederschlägt, welches sich in geringer Menge häufig in weißem Wein findet. Bleiverbindungen werden dagegen mit schwarzer oder bei sehr verdünnten Lösungen mit brauner Farbe gefällt. Häufig hat man die Hahnemann'sche Weinprobe auch zur Prüfung von Flüssigkeiten auf Arsengehalt angewandt, was dadurch mit gelber Farbe gefällt wird. Das Präparat besitzt keinen Vorzug vor

einem reinen, mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Wasser, dem man bei seiner Anwendung Salzsäure hinzufügt, und ist deshalb mit Recht außer Gebrauch gekommen, da sein Kalkgehalt unter Umständen zu Täuschungen Veranlassung geben kann. V.

Hahnemann's auflösliches Quecksilber s. *Mercurius solubilis Hahnemanni*.

**Haidingerit.** Diesen Namen, zu Ehren Haidinger's, führen zwei Mineralien. In Bezug auf das eine derselben s. *Berthierit*. Das andere Mineral ist dem *Pharmakolith* (s. d.) nahe verwandt. Seine Zusammensetzung ist nach Turner  $2\text{CaO} \cdot \text{AsO}_5 + 4\text{aq}$ . Wird von Säuren leicht gelöst. Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einem weißen Email; in der innern Flamme entwickelt es einen starken Arsenikgeruch. — Farblos und durchsichtig bis durchscheinend. Glasglanz. Etwas härter als Gyps. Spec. Gew. = 2,84. Krystallform: rhombisch. Die säulenförmigen Krystalle zu drusigen Rinden gruppirt. Von unbekanntem Fundorte. Th. S.

**Halbaryt** (*Hal-Baryt*, d. h. Salz-Baryt) ist der veraltete Name für mehrere natürlich vorkommende Baryt- und Strontiansalze. Man unterscheidet folgende Arten:

**Prismatischer Halbaryt** = Schwerspath (schwefelsaurer Baryt).

**Diprismatischer Halbaryt** = *Witherit* (kohlenaurer Baryt).

**Prismatoidischer Halbaryt** = *Cölestin* (schwefelsaurer Strontian).

**Peritomer Halbaryt** = *Strontianit* (kohlenaurer Strontian).

**Hemiprismatischer Halbaryt** = *Baryto-Calcit* (kohlenaurer Baryt-Kalk).

Das Nähere über diese verschiedenen Mineralien findet man unter Schwerspath, *Witherit* u. s. w. angeführt. Th. S.

**Halbharze** s. Harze.

**Halbmetalle** s. Metalloide.

**Halbopal** s. Opal.

**Halbzeolith.** Veralteter Name für *Prehnit* (s. d.).

**Halhydrate und Halhydratwasser.** *Liebig* hat Halhydratwasser zum Unterschiede von Krystallisationswasser, welches durch gelindes Erhitzen, über  $100^\circ \text{C}$ ., aus den Salzen ausgetrieben werden kann, dasjenige genannt, welches in die Zusammensetzung des Salzes mit übergeht und durch eine gleiche Anzahl von Aequivalenten neutraler Salze vertreten werden kann, welche kein Wasser selbst einschließen; ebenso durch Oxyde, welche nicht als Base fungiren, und selbst durch wasserhaltige Säuren. Die Verbindungen der Salze mit diesem zurückgehaltenen Wasser sind die Salzhydrate oder Halhydrate. *Graham* nennt dieses Wasser das *Constitutionswasser* der Salze. Das krystallisirte schwefelsaure Zinkoxyd enthält 7 Aeq. Wasser, von denen

6 Aeq. bei etwas erhöhter Temperatur entweichen; das letzte Aeq. kann erst durch höhere Hitze ausgetrieben werden; die Zusammensetzung ist also auszudrücken durch  $ZnO \cdot SO_3, HO + 6aq.$  Ebenso die schwefelsaure Magnesia  $MgO \cdot SO_3, HO + 6aq.$  Dieses letzte Aequivalent Wasser in  $MgO \cdot SO_3, HO$  kann ersetzt werden durch  $KO \cdot SO_3$  oder  $NaO \cdot SO_3$ , welches letztere seine 10 Aeq. Krystallwasser verloren hat, nicht aber durch ein Salz, welches selbst ein Halhydrat bildet. (Vgl. d. Art. Salz.) *Ma.*

**Halide** (von  $\alpha\lambda\gamma$ , das Salz, und  $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\varsigma$ , die Form) nennt Berzelius diejenigen organischen Verbindungen, die sich als neutrale darstellen und aus Säuren bestehen, vereinigt mit organischen Oxyden, welche sich auf gewöhnlichem Wege nicht abscheiden und durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ihre näheren Bestandtheile entdecken lassen, bevor sie nicht eine Zerlegung erlitten haben. Da sie sich in dieser Beziehung wesentlich von den Salzen unterscheiden, so sind sie nicht mit Unrecht in eine eigene Klasse zusammengestellt worden. Berzelius rechnet zu den Haliden die natürlichen Verbindungen des Lipyloxyds mit den fetten Säuren, also die Fette und fetten Oele der Pflanzen und Thiere; die zusammengesetzten Aetherarten und die sauren Verbindungen derselben, in denen die Aether des Wein- und Holzalkohols, des Kartoffelöls und des Acetons enthalten sind; endlich die neutralen Verbindungen, welche von der Salpetersäure mit verschiedenen organischen Stoffen hervorgebracht werden, wobei die Säure aus den organischen Stoffen ein Oxyd von einem zusammengesetzten Radical hervorbringt, mit dem sich die Salpetersäure oder salpetrige Säure zu einem völlig neutralen Körper vereinigt; worin sich jedoch die Gegenwart der Säure durch eine mit Entwicklung von Stickstoffoxyd verbundene Verpuffung offenbart, womit ein solcher Körper durch Erhitzung sofort zerstört wird; hierzu gehört unter Andern die sogenannte Schiefsbaumwolle <sup>1)</sup>.

Werden die Halide durch starke Basen zersetzt, so scheidet sich niemals das mit der Säure vereinigte Oxyd im isolirten Zustande aus; es vereinigt sich stets mit Wasser, und zwar meist mit einem Aequivalent. Der Aether geht dadurch in Alkohol über, der Holzäther in Holzgeist, das Oenyloxyd (Mesityloxyd) in Aceton und das Lipyloxyd in Glycerin über; das letztere allein nimmt dabei auf 2 Aequivalente des Oxyds 4 Aequivalente Wasser auf, und bildet Glyceryloxydhydrat. Die Zerlegung durch starke unorganische Basen geht nicht auf die einfache Weise vor sich, wie bei den unorganischen Salzen. Es bedarf immer einer höheren Temperatur und meistens auch einer länger dauernden Einwirkung. Die Verseifung der Fette ist in dieser Beziehung ganz analog dem Zerlegen der zusammengesetzten Aetherarten durch Alkalien, eine Aehnlichkeit, auf welche bereits Chevreul aufmerksam gemacht.

Bei dem Zusammenbringen der isolirt darstellbaren Oxyde, z. B. der Aetherarten, mit den Säuren findet keine unmittelbare Verbindung

<sup>1)</sup> Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. V. S. 317.

Die Gegenwart der Salpetersäure lässt sich in diesen Verbindungen durch concentrirte Schwefelsäure nachweisen. Ueber Quecksilber damit zusammengebracht, entwickelt sich aus der Salpetersäure Stickstoffoxyd, welches durch Eisenvitriol absorbirt werden kann. W. Crum hat diese Methode zu quantitativen Bestimmungen der Salpetersäure benutzt. Journ. f. prakt. Chem. XII. 202.

Statt; diese geht nur vor sich, wenn die Hydrate derselben durch die Säure zerlegt werden. Im status nascens verbindet sich das ausgesonderte Oxyd mit der Säure. Zuweilen gelingt diese künstliche Zusammensetzung nicht, wie z. B. bei den Fetten; nur Verbindungen des wasserfreien Glycerins,  $C_6H_7O_5$ , mit Säuren lassen sich erzeugen, nicht aber solche mit Lipyloxyd,  $C_3H_2O$ , welche die natürlichen Fette bilden.

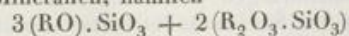
Md.

Haller's saures Elixir, *Elixir acidum Halleri*, s. Bd. II. Seite 881.

Halloysit, Halloyit, ein nach Omalius d'Halloy benanntes Mineral, welches zu der zahlreichen Klasse der Thonerdesilikate gehört. Es giebt zwei Arten davon; die eine mit etwa 15 Proc., die andere mit etwa 25 Proc. Wassergehalt. Betrachtet man dieses Wasser als Hydratwasser, so stellen sich durchaus keine wahrscheinlichen chemischen Formeln heraus; wird dasselbe dagegen als basisches Wasser (s. Isomorphie, polymere) betrachtet, so erhält man die Formeln:

- 1) Halloysit mit 25 Proc. Wasser =  $3(RO).SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$
- 2) Halloysit mit 15 Proc. Wasser =  $3(RO).SiO_3 + 4(Al_2O_3.SiO_3)$

Zur ersten Art gehören die Halloysite von la Vouth und Thiviers; im Halloysit von la Vouth fand Dufrénoy 24,83 Proc. Wasser, und in dem von Thiviers 22,30 Wasser nebst 1,70 Talkerde. Zur zweiten Art sind die Halloysite von Lüttich (Berthier), Guatequé (Boussingault) und Bayonne (Berthier) zu rechnen, deren Wassergehalte zu 14,8—16,0 bestimmt wurden. Sowohl chemische Zusammensetzung als äußere Charaktere führen darauf hin, mehrere andere, bisher als selbstständige Species betrachtete Mineralien zu den Halloysiten gehörig zu betrachten. Es erhalten nämlich bei obiger Annahme hinsichtlich der chemischen Rolle des in ihnen auftretenden Wassers folgende Mineralien die Formel des Halloysit mit 25 Proc. Wasser: 1) Bol von Ellinghausen, Cap de Prudelles und Säsebühl (Löwig und Wackenroder), 2) Eisensteinmark (Schüler), 3) Bergseife aus Thüringen (Bucholz). Im Bol ist ein beträchtlicher Theil der Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt. Ein Gleiches ist im Eisensteinmark der Fall; hier ist jedoch zugleich auch das Wasser theilweise durch feste Basen vertreten. Schüler fand nämlich im Eisensteinmark von Planitz bei Zwickau nur 14,20 Wasser, außerdem aber 3,04 Kalkerde, 2,55 Talkerde, 1,51 Manganoxydul und 0,93 Kali. Die Formel des Halloysit mit 15 Proc. Wasser erhalten: 1) Tuesit (Thomson), 2) Steinmark von Clausthal (Rammelsberg). In beiden besteht (RO) fast ausschließlich aus Wasser. Im Tuesit fand Thomson 13,5 Wasser, 0,7 Kalkerde, 0,5 Talkerde. — Das Formel-Schema für die erste Abtheilung dieser thonartigen, amorphen Mineralien, nämlich



ist dasselbe, welches man beim Fahlunit, Esmarkit und Pyrrargillit erhält, wenn man das in diesen krystallinischen Mineralien vorkommende Wasser ebenfalls als basisches betrachtet. Der Fahlunit enthält 8,65—11,66 Proc., der Esmarkit 3,20 Proc. und der Pyrrargillit 15,47 Proc. Wasser; die an 25 Proc. Wasser fehlenden Wassermengen werden durch entsprechende Mengen Talkerde, Eisenoxydul,

Manganoxydul u. s. w. vertreten. — Sowohl die Art ihres Vorkommens als ihre äusseren Charaktere sprechen dafür, die Halloysite als Zersetzungsproducte verschiedener Gesteine, jedenfalls als neuere Bildungen in Anspruch zu nehmen. In einigen derselben (Halloysite mit 25 Proc. Wasser) sehen wir also jüngere Producte irdischer Naturthätigkeit, welche mit gewissen Producten der ältesten geologischen Perioden (Fahlunit, Esmarkit, Pyrrargillit) in chemischer Hinsicht sehr grosse Aehnlichkeit haben. Vielleicht bedingt hier die innere Form den einzigen wesentlichen Unterschied. — Die Halloysite werden von erhitzter Schwefelsäure vollständig, von anderen Säuren in der Regel nur unvollständig aufgeschlossen.

Th. S.

**Hallymeter.** Ein von Fuchs angegebenes Instrument, um den Alkoholgehalt im Biere zu bestimmen. Es besteht aus einer oben weiten und offenen, unten engen und verschlossenen Glasröhre. Das enge Stück der Röhre ist so getheilt, dass zwischen je 2 Theilstrichen 1 Gran Kochsalzpulver bei festem Absetzen, was man durch Stossen befördert, Platz findet.

Gepulvertes, getrocknetes Kochsalz wird in bestimmter Menge in 1000 Gran in einem Kolben befindliches Bier geschüttet. Man erwärmt bis 30°, um die freie Kohlensäure auszutreiben, gießt dann den ganzen Inhalt in die graduirte Röhre, lässt absetzen und erfährt durch die Maasse des ungelöst bleibenden Kochsalzes mit Hülfe einer Tabelle die Procente an Alkohol, welche das Bier enthält, da sich Kochsalz um so weniger löst, je größer der Alkoholgehalt der Flüssigkeit ist. Das Nähere siehe im Supplement »Bieruntersuchung«, wo die hallymetrische, die optische und die saccharometrische Untersuchungsmethode neben einander beschrieben werden.

V.

**Halogen,** syn. mit Chlor.

**Haloide** s. Salzbilder.

**Haloidsalze.** Unter diesem Namen fasst Berzelius diejenigen binären salzartigen Verbindungen zusammen, welche die einfachen oder zusammengesetzten Salzbilder, die sogenannten Haloide, Chlor, Brom, Cyan, Mellan etc. mit den Metallen bilden. Sie unterscheiden sich von den Amphidsalzen dadurch, dass ihre beiden Bestandtheile einfache Elemente (Chlornatrium) oder wenigstens von solchen Atomcomplexen zusammengesetzt sind, welche die Rolle einfacher Stoffe spielen (Cyanammonium), während die beiden Glieder der Amphidsalze schon an und für sich binäre Verbindungen sind, von je einem Radikal mit dem nämlichen Basen- oder Säurebilder. Die Haloidsalze vereinigen sich mit den Oxyden, Schwefelverbindungen u. a., und bilden damit basische Salze, z. B.  $2\text{CuO} + \text{CuCl}$  basisches Chlorkupfer und  $3\text{PbS} + \text{PbCl}$  schwefelbasisches Chlorblei. Die sauren Salze derselben bestehen aus Verbindungen des neutralen Salzes mit einer Wasserstoffsäure, z. B.  $\text{KFl} + \text{HFl}$  saures Fluorkalium. S. d. Art. Salze.

H. K.

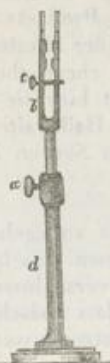
**Halter.** Mit diesem allgemeinen Namen pflegt man Instrumente von verschiedener Construction zu bezeichnen, welche zum Halten und Befestigen der Retorten, Glasröhren etc. dienen. Die gebräuchlichsten und einfachsten Instrumente dieser Art sind Fig. 110 und Fig. 111 abge-

bildet. Das erstere, der von seinem Entdecker so genannte Gay-Lussak'sche Retortenhalter besteht im Wesentlichen aus drei Theilen, einem

Fig. 110.



Fig. 111.



dem cylindrischen starken hölzernen Stabe, welcher in einen schweren Fufs von Holz senkrecht eingeschraubt ist, einem um diesen Stock auf- und abwärts beweglichen Arm, der vermittelst der Schraube *d* an jenem festgeschraubt werden kann, und der gabelförmigen Klammer *b*, zwischen deren Armen die zu befestigenden Gegenstände vermittelst der Schraube *c* eingeklammert werden. Die Klammer läuft an ihrem hinteren Theile in einen kurzen cylindrischen mit Schraubenzügen versehenen Stil aus, welcher durch eine in dem schraubenförmigen Theile des

Arms *x* befindliche runde etwas weite Oeffnung hindurchgeht. Durch Anziehen der auf diesem hintern Theile aufgesetzten scheibenförmigen Schraube *a* und Andrücken derselben gegen die hintere Wand der Scheibe *x* lässt sich alsdann die um ihre horizontale Axe bewegliche Klammer *b* in jeder beliebigen Stellung leicht festschrauben. Noch einfacher, aber nicht einer so vielfachen Anwendung fähig ist der Fig. 111 abgebildete Halter, welcher aus einem auf einem schweren Fufs befestigten hohlen Cylinder von Holz besteht, in welchen der ebenfalls cylindrische Stil der Gabel *b* passt und durch die Schraube *a* befestigt werden kann. Die inneren Wände der Klammer sind hier wie auch bei dem ersten Instrumente mit Korkscheiben ausgelegt, um die durch die Schraube *c* eingepressten Glasröhren oder Retortenhälse vor dem Zerdrücken zu bewahren und ihnen zugleich mehr Halt zu geben. H. K.

**Halurgie** (von *άλς*, Salz, und *ἔργειν*, erwirken, erzeugen), Salzwerkskunde, ist die Lehre von der technischen Gewinnung des Kochsalzes aus den natürlich vorkommenden kochsalzhaltigen Wässern (Salzsoolen, Meerwasser). Das Nähere hierüber ist unter Kochsalz, Gewinnung, nachzusehen. Th. S.

**Hammelstal** s. Fette. S. 110.

**Hamathionsäure** s. Euxanthinsäure Bd. II, S. 1081.

**Hammerschlag**. Man unterscheidet Eisenhammerschlag und Kupferhammerschlag. Beide bestehen in Oxydhäuten, welche sich beim Glühen der betreffenden Metalle bilden und durch Hämmern theils in Gestalt gröfserer oder kleinerer Schuppen, theils auch pulverförmig vom geschmeidigen Metalle abspringen. Ueber die chemische Zusammensetzung des Eisenhammerschlages sehe man den Artikel Eisenoxydul-Oxyd. Der Kupferhammerschlag ist ein Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd; mitunter mag er selbst nicht ganz frei von metallischem Kupfer seyn. Th. S.

**Hanfnesselöl**. Das aus dem Samen von *Galeopsis tetrahit* und *Gal. grandiflora* in der Umgegend von Bouillon erhaltene, dem Ha-



selnussöl ähnlich sehr süß schmeckende Oel, wird dort als Speise- und Brennöl benutzt. Es ist ein fettes, nicht trocknendes Oel.

Hanföl s. S. 99.

**Harmala und Harmalaroth.** Die Samen der Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthalten nach Goebel <sup>1)</sup> einen gelben Farbstoff, das Harmalin (s. dies. Art.), das durch ein von diesem Chemiker noch nicht beschriebenes Verfahren in ein rothes, Harmala oder Harmalaroth genanntes Pigment übergehen soll. Dieses Harmala bildet seiner Angabe zufolge mit Säuren rothe Salze, ist in Wasser ganz unlöslich, in Aether ziemlich leicht, in Alkohol in allen Verhältnissen löslich und färbt mit essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde gebeizte Wolle vom tiefsten Ponceau bis zum hellsten Blassroth. Nach Fritzsche's Untersuchungen ist in den Samen neben dem Harmalin noch ein anderer gelber Farbstoff enthalten, der nach dem Ausfällen der Base mittelst Alkalien in Lösung bleibt. Reines salzsaures Harmalin theilt den mit Alaun gebeizten Zeugen eine rein gelbe Farbe mit, sie ist aber schwach und wenig haltbar und die mit dem wässerigen Auszug der Samen angestellten Färbversuche fielen nicht befriedigend aus. Der rothe Farbstoff entsteht, nach Fritzsche's noch unvollständigen Versuchen, durch Einwirkung von Alkohol auf die gepulverten Harmalasamen, ohne dass der Sauerstoff der Luft einen Antheil daran hat. Lässt man das stark mit Alkohol befeuchtete Pulver in einem verschlossenen Gefäße ruhig stehen, so nimmt es, nach einer Woche schon, eine dunkelrothe Farbe an, die durch erneuerten Zusatz von Alkohol allmählig noch schöner, lebhafter und reiner wird. Der Farbstoff wird aus seinen Lösungen in Säuren durch Alkalien als flockiger, fast galertartiger, nur wenig in Wasser löslicher Niederschlag von schön purpurrother Farbe abgeschieden und verwandelt sich beim Trocknen in eine undurchsichtige, dunkelfarbige, grün schillernde Substanz um, die bei nochmaligem Auflösen und Fällen nicht mehr purpurfarben, sondern gelbroth niederfällt, was auf eine Veränderung beim Trocknen hindeutet. Er hat für diesen rothen basischen Farbstoff den Namen *Porphyrrharmin* vorgeschlagen. Dollfuß und Schlumberger erhielten bei einer Reihe von Versuchen über die Anwendbarkeit dieses rothen Farbstoffs zum Färben keine günstigen Resultate. *Wl.*

**Harmalin.** Von Göbel 1837 in den Samen von *Peganum Harmala* entdeckte und von Fritzsche genauer untersuchte organische Salzbase <sup>2)</sup>.

Formel.  $C_{27}H_{14}N_2O_2$ . (Fritzsche.)

Zusammensetzung.

27 Aeq. Kohlenstoff . . .	2025 . . .	73,67
14 " Wasserstoff . . .	175 . . .	6,34
2 " Stickstoff . . . .	350 . . .	12,72
2 " Sauerstoff . . . .	200 . . .	7,27

---

1 Aeq. Harmalin = 2750 100,000.

<sup>1)</sup> Goebel, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 363. — Fritzsche, Bullet. de l'acad. de St. Petersb. T. VI. p. 61. u. p. 300. — Schlumberger und Dollfuß, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX. S. I. und Berz. Jahresbericht.

<sup>2)</sup> Goebel, Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S. 363. — Varrentrapp

Die Samen der in den südrussischen Steppen, besonders in der Krym häufig wildwachsenden Steppenraute, *Peganum Harmala*, enthalten zwei organische Basen, das Harmalin und Harmin, und zwar finden sich diese nur in der Samenschale, nicht in dem Kern. Nach Göbel ist das Harmalin in dem Samen an Phosphorsäure gebunden.

Die gepulverten Samen werden in einem Verdrängungsapparat bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäure oder schwefelsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Der braungelbe Auszug enthält neben dem essig- oder schwefelsauren Harmalin und Harmin phosphorsaure Erdsalze, färbende Materien u. s. w.; er wird mit Kochsalz versetzt, wodurch salzsaures Harmalin und Harmin, die in einer Kochsalzlösung unlöslich sind, nebst Farbstoff abgeschieden werden. Die Menge des nöthigen Kochsalzes ist verschieden, je nach der Menge von freier Säure in dem Auszug; während aus neutralen Lösungen die Basen schon durch eine concentrirte Kochsalzlösung ausgefällt werden, bedarf es bei sehr sauren Flüssigkeiten einer vollkommenen Sättigung mit Kochsalz. Man kann jedoch durch kohlenensaures Natron die Säure so weit neutralisiren, dass noch kein bleibender Niederschlag entsteht. Bei richtiger Behandlung mit Kochsalz werden die salzsauren Basen so vollständig ausgefällt, dass die überstehende Flüssigkeit kaum noch Spuren davon enthält. Statt des Kochsalzes lässt sich auch salpetersaures Natron verwenden, nur muss hierbei ein Ueberschuss von Schwefelsäure vermieden werden, da die Salpetersäure leicht zersetzend auf die Basen einwirkt, die in diesem Fall als salpetersaure Salze sich abscheiden.

Die so gefällten noch mit Farbstoff verunreinigten salz- oder salpetersauren Salze des Harmalins und Harmins werden nun auf ein Filter geworfen, mit Kochsalzlösung ausgewaschen, bis die Mutterlauge entfernt ist, und auf dem Filter in kaltem Wasser gelöst, das einen Theil des Farbstoffes zurücklässt. Die Lösung behandelt man nun mit Thierkohle und versetzt das auf 50—60° C. erwärmte Filtrat unter starkem Umrühren so lange tropfenweis mit Ammoniak, bis sich eine Trübung einstellt oder ein Niederschlag zu erscheinen anfängt, dessen Menge sich gewöhnlich rasch vermehrt, ohne dass ein weiterer Zusatz des Fällungsmittels nöthig ist. In dieser Weise wird das Harmin zuerst fast vollkommen ausgefällt, ehe noch Harmalin niederfällt. Durch Betrachtung des Niederschlags unter dem Mikroskop kann man, besonders wenn die Flüssigkeit möglichst vom Farbstoff befreit worden war, leicht erkennen, ob man die nadelförmigen Krystalle von Harmin oder die blattartig ausgebreiteten des Harmalins vor sich hat. Hat man zu viel Ammoniak zugesetzt, so löst man den Niederschlag noch einmal in möglichst wenig Säure und fällt wieder vorsichtig mit Ammoniak. Lässt das Mikroskop Zweifel darüber, mit welcher der beiden Basen man es zu thun hat, so kann man sie auch dadurch unterscheiden, dass man den fraglichen Niederschlag in essig- oder salzsäurehaltigem Alkohol löst und die heisse Lösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt; ist Harmin in einigermaßen erheblicher Menge vorhanden, so scheidet sich dasselbe sehr bald in langen prismatischen Krystallen aus, während das Harmalin erst allmählig auskrystallisirt. — Nach vollendeter vollkommener Ausscheidung des Harmins filtrirt man heiß und fällt aus dem Fil-

trat das Harmalin durch überschüssiges Ammoniak. Fritzsche giebt die Menge der aus den Samen zu gewinnenden Basen etwa zu 4 Proc. an, wovon das Harmalin etwa  $\frac{2}{3}$  und das Harmin  $\frac{1}{3}$  ausmacht.

Zur weiteren Reinigung des Harmalins vertheilt man das, wie oben angeführt, erhaltene rohe, braungefärbte Harmalin in Wasser und setzt nach und nach Essigsäure zu, bis der größte Theil gelöst ist, filtrirt, verdünnt hinreichend und fällt mit salpetersaurem Natron, Kochsalz oder Salzsäure. Das abgeschiedene Harmalinsalz wird mit einer verdünnten Lösung des Fällungsmittels ausgewaschen, alsdann in lauwarmem Wasser gelöst und das Filtrat so lange mit Thierkohle behandelt, bis es rein schwefelgelb ist, worauf man heifs mit überflüssigem Aetzkali niederschlägt. Erscheint der Niederschlag in der Flüssigkeit noch nicht vollkommen weifs, so erreicht man dies durch theilweise oder gänzliche Wiederholung derselben Operation, stets aber erhält das Harmalin beim Auswaschen einen Stich ins Bräunliche, der noch mehr hervortritt, wenn es mit Ammoniak, statt mit Kali niedergeschlagen wurde.

Das Harmalin bildet blattartig ausgebreitete, schuppenartige, perlmutterglänzende Krystalle, die um so gröfser sind, je allmäliger man das Fällungsmittel zugesetzt hat. Um es in gröfseren farblosen Krystallen zu erhalten, muss man sich zuerst ein farbloses, in Alkohol ohne Rückstand lösliches Präparat darstellen und dieses aus seiner heifsen Lösung in ammoniakfreiem Alkohol bei völligem Luftabschluss anschliessen lassen. Nach den Bestimmungen von Nordenskiöld ist seine Krystallform eine rhombische Pyramide P, mit  $\infty \bar{P}\infty$ ,  $\infty \bar{P}\infty$  und  $\bar{P}\infty$ . Das Verhältniss der Hauptaxe zu den beiden Nebenaxen ist 1 : 1,804 : 1,415; die Endkantenwinkel an P  $116^{\circ} 34'$  und  $131^{\circ} 18'$ , die Seitenkantenwinkel  $83^{\circ} 54'$ .

Das Harmalin ist zwar in Wasser schwer löslich, wenn es einmal ausgeschieden ist, allein bei der Fällung der wässerigen Lösung seiner Salze bleibt eine nicht unbedeutende Menge davon aufgelöst. Es ist fast geschmacklos, während seine löslichen Salze einen rein bitteren Geschmack besitzen. Vermischt man eine kalte wässrige Lösung eines Harmalinsalzes mit Ammoniak, so entsteht zuerst eine milchige Trübung, sofern die Base sich in sehr kleinen, öartigen Tröpfchen abscheidet. In reinen Lösungen verschwinden diese Tröpfchen ziemlich bald wieder, indem sich gröfsere Krystalle aus ihnen bilden; fällt man concentrirte Lösungen kalt durch überschüssiges Ammoniak auf einmal, so ballen sich diese Tröpfchen beim Umrühren zu harzartigen Klumpen zusammen, die nur langsam erhärten. Daher thut man gut, Harmalinlösungen stets heifs und unter stetem Umrühren auszufällen, wobei die Tröpfchen meist augenblicklich in die krystallinische Form übergehen. Das Harmalin ist nur wenig in kaltem, weit leichter in heifsem Alkohol löslich. Kocht man das aus wässerigen Lösungen gefällte blättrige Harmalin mit einer zur Auflösung unzureichenden Menge Alkohols, so verwandelt es sich nach und nach in körnige Krystalle. In Aether ist es nur wenig löslich; eine concentrirte alkoholische Lösung wird davon krystallinisch gefällt. In rectificirtem Steinöl, Terpentinöl und Citronenöl ist das Harmalin ebenfalls etwas löslich. Ammoniaksalze werden in der Wärme von dem Harmalin unter Ammoniakentwicklung zerlegt.

Das Harmalin verbindet sich direct mit Cyanwasserstoffsäure zu einem neuen basischen Körper, dem Hydrocyanharmalin, welcher die Elemente des Harmalins plus Cyanwasserstoffsäure enthält. Salpeter-

säure bewirkt eine Zersetzung in dem Sinne, dass für 1 Aeq. Wasserstoff, welches sich ausscheidet, die Elemente von 1 Aeq. Untersalpetersäure eintreten. Die neue Verbindung, das Nitroharmalidin, ist ebenfalls eine Basis. Eine genauere Beschreibung dieser beiden Basen findet sich weiter unten unter der Rubrik: *Abkömmlinge des Harmalins*.

Das Harmalin erleidet ferner beim Erhitzen seines chromsauren Salzes, sowie durch Salpetersalzsäure eine Oxydation, wobei es unter Verlust von 2 Aeq. Wasserstoff in eine andere organische Basis, das Harmin übergeht (s. d.). Wl.

**Harmalinsalze.** Sie sind sämmtlich von Fritzsche untersucht worden. Im reinen Zustande sind sie, wie auch ihre wässrige Lösung, schwefelgelb.

**Salzsaures Harmalin**,  $C_{27}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + 4aq$ . Fällt in feinen, gelben prismatischen Nadeln nieder, wenn eine Auflösung von essigsauerm Harmalin mit überschüssiger Salzsäure vermischt wird; auch lässt es sich aus einem löslichen Harmalinsalze durch Kochsalz niederschlagen. Ist es nicht rein gelb, so löst man es auf dem Filtrum mit etwas Wasser und fällt es wieder mit Salzsäure aus. In Berührung mit Ammoniak wird es beim Trocknen braun. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol. Kocht man Harmalin mit Salmiaklösung, so entwickelt sich Ammoniak und die heisse Lösung setzt beim Erkalten die salzsaure Basis ab. — Sie enthält im wasserfreien Zustande 14,2 Proc. Salzsäure (gef. 14,04—14,24) und 85,8 Harmalin. Der Wassergehalt des krystallisirten Salzes beträgt 12,6 Proc.

**Harmalin-Platinchlorid**,  $C_{27}H_{14}N_2O_2 \cdot HCl + PtCl_2$ . Hellgelber, in der Flüssigkeit krystallinisch werdender Niederschlag, der 23,13 Proc. (gef. 23,28) Platin enthält. Varrentrapp und Will fanden 24,5—24,23 Proc. Die Verbindung des salzsauren Harmalins mit Quecksilberchlorid ist schwer löslich, krystallinisch.

Chlor- und bromwasserstoffsäures Harmalin werden wie die salzsaure Verbindung dargestellt und sind demselben in ihren Eigenschaften ganz ähnlich.

**Ferrocyanwasserstoffsäures Harmalin** scheidet sich als ziegelrothes, krystallinisches Pulver ab, wenn man eine verdünnte Lösung von salzsaurem Harmalin in eine heisse Lösung von Ferrocyankalium tropft. Es ist in überschüssigem Ferrocyankalium unlöslich.

**Ferridcyanwasserstoffsäures Harmalin** scheidet sich beim Erkalten der heiss gemischten Lösungen in feinen dunkel grünbraunen Prismen ab. Vermischt man die Lösungen kalt, so setzt sich die Verbindung in ölartigen, nach und nach krystallinisch werdenden Tropfen ab.

**Schwefelcyanwasserstoffsäures Harmalin** erhält man beim Vermischen von Schwefelcyankalium mit salzsaurem Harmalin als hellgelben Niederschlag, der aus heissem Wasser in feinen, seidenglänzenden, glatten Nadeln krystallisirt.

**Schwefelwasserstoffsäures Harmalin** bildet sich, wenn man in concentrirte, mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelammonium eine concentrirte Lösung von essigsauerm Harmalin bringt, wobei es sich in feinen, prismatischen Krystallen ausscheidet. Es wird an der Luft undurchsichtig und verwandelt sich in kleine zusammen-

hängende Harmalinkrystalle. Eine ähnliche, theilweise Zersetzung erleidet es auch beim Auflösen in Wasser.

**Schwefelsaures Harmalin.** Digerirt man überschüssiges Harmalin mit Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Lösung des neutralen Salzes, die beim Verdunsten in der Wärme einen durchsichtigen Firniss, im Exsiccator aber eine strahlig krystallinische Masse liefert. Wird die Lösung mit freier Schwefelsäure versetzt und verdunstet, so schießt ein saures in Wasser leicht lösliches Salz in Nadeln an.

**Schwefligsaures Harmalin** trocknet zu einem gelben Firniss ein.

**Salpetersaures Harmalin** ist schwer löslich in kaltem, besonders salpetersäurehaltigem Wasser, so dass es aus seiner Lösung fast vollständig durch Salpetersäure gefällt werden kann. Nadelförmige Krystalle.

**Phosphorsaures Harmalin.** Kocht man Harmalin mit wenig verdünnter Phosphorsäure, so schießt aus der Lösung beim Verdunsten ein Salz in nadelförmigen Krystallen an; Zusatz von Phosphorsäure fällt ein (saures?) Salz von ähnlicher Form in reichlicher Menge.

**Kohlensaures Harmalin.** Einfach kohlensaure Alkalien geben mit Harmalinsalzen entweder keinen Niederschlag, oder sie scheiden Harmalin ab. Vermischt man dagegen das essigsaure Salz mit einer concentrirten Lösung von doppelt kohlensaurem Kali, so entstehen bald feine Krystallnadeln von doppelt kohlensaurem Harmalin, das durch rasches Waschen mit kaltem Wasser, Pressen zwischen Papier und Trocknen an der Luft ziemlich unzersetzt erhalten werden kann. Im feuchten Zustande verliert es, wie auch seine Lösung, alle Kohlensäure. Fritzsche fand darin 13 Proc. Kohlensäure und 78 Proc. Harmalin.

**Oxalsaures Harmalin.** Das neutrale Salz entsteht beim Kochen von Oxalsäure mit Harmalinüberschuss in nadelförmigen Krystallen; überschüssige Säure fällt saures Salz in ähnlicher Form.

**Essigsaures Harmalin.** Eine Auflösung von Harmalin in Essigsäure liefert beim Verdunsten in gewöhnlicher Temperatur einen nach und nach krystallinisch werdenden Syrup. In der Wärme entweicht Essigsäure.

**Chromsaures Harmalin.** 1. **Neutrales.** Verdünnte Lösungen von neutralem chromsauren Kali und von Harmalin geben, und zwar erst beim Erhitzen oder wenn man noch mehr chromsaures Salz zusetzt, einen Niederschlag von Harmalin. Bringt man aber zu einer in der Kälte gesättigten Lösung von neutralem chromsauren Kali unter Umrühren tropfenweise eine Lösung von essigsaurem Harmalin, so findet anfangs ebenfalls eine Ausscheidung von Harmalin Statt; filtrirt man nun und setzt noch mehr Harmalinlösung zu, so setzt sich nach einiger Zeit hellgelbes, neutrales chromsaures Harmalin ab. Trägt man in eine concentrirte Lösung von essigsaurem Harmalin neutrales chromsaures Kali in fester Form ein, so trübt sich die Flüssigkeit vorübergehend, und bei völliger Sättigung mit dem Salz setzt sich eine gelbe dickflüssige Masse ab, die man, nach dem Abgießen der Mutterlauge, in Wasser löst. Die klare, tiefgelbe Lösung liefert nach einiger Zeit neutrales chromsaures Harmalin, mit Harmalinkrystallen gemengt; gießt man diese Lösung zur Mutterlauge, so erhält man nur reines Salz in plattgedrückten Nadeln. Einmal krystallisirt ist es so schwerlöslich, dass es

ausgewaschen werden kann. Das flüssige Salz geht auch nach und nach in den krystallinischen Zustand über.

2. Saures,  $C_{27}H_{14}N_2O_2, HO.2CrO_3$ . Saure verdünnte Lösungen von Harmalin geben mit saurem chromsauren Kali sogleich schön orange-farbige Niederschläge, von bald krystallinisch werdenden ölartigen Tröpfchen, die in überschüssigem chromsauren Salz fast völlig unlöslich sind. Ueber  $120^{\circ}$  erhitzt, zersetzt sich das saure chromsaure Harmalin rasch, indem Harmalin sublimirt, während ein dunkler chromhaltiger Rückstand bleibt.

#### Abkömmlinge des Harmalins.

A. Hydrocyanharmalin. Durch Einwirkung von Blausäure auf Harmalin entstehende organische Base. — Von Fritzsche entdeckt und untersucht.

Formel:  $C_{29}H_{15}N_3O_2 = C_{27}H_{14}N_2O_2, HCy$ .

#### Zusammensetzung:

29 Aeq. Kohlenstoff . . . . .	2175	. . . . .	70,48
15 » Wasserstoff . . . . .	187,5	. . . . .	6,05
3 » Stickstoff . . . . .	525	. . . . .	16,99
2 » Sauerstoff . . . . .	200	. . . . .	6,48
1 Aeq. Hydrocyanharmalin =		3087,5	. . . . . 100,00.

Das Hydrocyanharmalin entsteht beim Zusammenbringen von Blausäure und Harmalin, oder von löslichen Cyanmetallen mit Harmalinsalzen, oder auch von *essigsauerm Harmalin mit freier Blausäure*.

Man löst Harmalin in verdünnter kochender alkoholischer Blausäure bis zur Sättigung auf und filtrirt heiß. Das Hydrocyanharmalin scheidet sich beim Erkalten in kleinen rhombischen Tafeln aus. Oder man versetzt die Lösung eines Harmalinsalzes mit wässrigem Cyankalium oder zuerst mit Blausäure und dann mit Alkali, wo sich ein flockiges, weißes Hydrocyanharmalin abscheidet, das man noch feucht aus heißem Weingeist umkrystallisirt. Beigemischtes Harmalin trennt man durch Behandlung mit verdünnter Essigsäure, welche das Hydrocyanharmalin kaum auflöst.

Das Hydrocyanharmalin krystallisirt in dünnen rhombischen Tafeln, die sich an der Luft und bei  $100^{\circ}$  nicht zersetzen, bei  $180^{\circ}$  aber in Harmalin und in Blausäure zerfallen. Auch beim Kochen mit Wasser, worin es bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich ist, und mit Weingeist erleidet es nach und nach dieselbe Zersetzung. Durch Alkalien wird das Harmalin und durch Säuren die Blausäure daraus nicht abgeschieden, zum Beweis, dass es die Blausäure inniger gebunden enthält, als in einem blausauren Salze; das Hydrocyanharmalin ist eine gepaarte Base von Cyanwasserstoff mit Harmalin. Bei einem Versuch, die Menge des Harmalins direct zu bestimmen, erhielt Fritzsche durch Erhitzen des Hydrocyanharmalins in einem trockenen Luftstrom 89,04 Proc. Harmalin als Rückstand. Die Theorie verlangt 89,07 Proc.

Hydrocyanharmalinsalze. — Das Hydrocyanharmalin sättigt genau so viel von einer Säure, als dem darin enthaltenen Harmalin entspricht; die Salze sind noch weniger beständig, als die Base im freien Zustande und zerfallen leicht, oft schon bei ihrer Darstellung aus verdünnten Lösungen oder beim Trocknen und Aufbewahren, in

freiwerdende Blausäure und in gelbe Harmalinsalze. Zu ihrer Darstellung muss die schon fertig gebildete Base in den Säuren aufgelöst werden; sie bilden sich nicht beim Uebergießen von Harmalinsalzen mit Blausäure. Sie sind sämmtlich farblos.

**Salzsaures Hydrocyanharmalin**,  $C_{27}H_{14}N_2O_2, HCy.HCl$ . Uebergießt man feinertheiltes Hydrocyanharmalin (wie man es durch Fällung einer mit Blausäure versetzten Harmalinlösung mittelst Ammoniak erhält) zuerst mit etwas Wasser oder Weingeist und setzt dann eine hinreichende Menge von Salzsäure zu, so entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der sich nach und nach das salzsaure Hydrocyanharmalin als feines, aus farblosen, mit secundären Flächen versehenen Rhombenocaedern bestehendes Krystallmehl ausscheidet. Lässt man sie nicht zu lange mit der Mutterlauge in Berührung, so mischt sich kein salzsaures Harmalin bei. — Die Analyse gab 9,51 Proc. HCy und 12,86 Proc. HCl. Die Rechnung nach obiger Formel verlangt 9,52 HCy und 12,85 HCl.

**Schwefelsaures Hydrocyanharmalin**. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base ohne alle Zersetzung zu einer gelben Flüssigkeit auf, welche sowohl durch freiwilliges Anziehen von Wasser als auch durch vorsichtiges Vermischen damit farblos wird und nun Krystalle des schwefelsauren Salzes absetzt. Wenig verdünnte Säure verwandelt die Base, mit scheinbarer Beibehaltung ihrer Form und ohne sichtbare Auflösung, in das schwefelsaure Salz um, und bringt man feinertheiltes Hydrocyanharmalin mit hinreichend verdünnter Säure zusammen, so entsteht eine farblose Auflösung, aus der nach einiger Zeit das schwefelsaure Salz in compacten, nicht mit dem schwefelsauren Harmalin zu verwechselnden, mikroskopischen Krystallen niederfällt.

**Salpetersaures Hydrocyanharmalin**. Salpetersäure bildet mit der Base einen ölartigen, erst nach einiger Zeit krystallinisch erhärtenden Körper. Ein zertheiltes und mit vielem Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin löst sich in Salpetersäure zu einer klaren Flüssigkeit, aus der sich bald das salpetersaure Salz, aber gemengt mit salpetersaurem Harmalin absetzt.

**Zersetzungsproducte des Hydrocyanharmalins**. Unter oxydirenden Einflüssen entstehen aus dem Hydrocyanharmalin eigenthümliche Zersetzungsproducte, die von denen ganz verschieden sind, welche das Harmalin unter gleichen Verhältnissen erzeugt. Sie sind indessen noch nicht hinreichend studirt. — Erhitzt man feinertheiltes, mit Wasser angerührtes Hydrocyanharmalin mit einem großen Ueberschuss von Salpetersäure zum Sieden, so löst es sich, unter Entwicklung von salpetriger Säure, mit schön purpurrother Färbung auf und aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich ein prächtig rother pulveriger Körper aus, dessen Menge durch Verdünnen mit Wasser oder theilweises Sättigen mit Ammoniak noch vermehrt wird. Ueberschüssiges Ammoniak schlägt einen grünen Körper nieder, in den auch der rothe, durch Behandlung mit Ammoniak sogleich übergeht.

Die rothe Verbindung ist wenig beständig; seine alkoholische Auflösung wird bald schmutziggelb und liefert ihn beim Verdampfen nicht unverändert; Aether entzieht ihm einen, wahrscheinlich beigemengten, nicht roth gefärbten Stoff. Beim Verdampfen der sauren Flüssigkeit, aus der durch Wasser der rothe Körper völlig gefällt ist, bleibt eine gelbe, harzartige, in Alkalien lösliche Substanz. Erhitzt man Hydro-

cyanharmalin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, so entsteht ebenfalls ein harzartiges Zersetzungsproduct.

B. Nitroharmalidin. (Chrysoharmin.) Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harmalin entstehende organische Base.

Formel:  $C_{27}H_{13}N_3O_6$ . (Fritzsche.)

Zusammensetzung:

27 Aeq. Kohlenstoff . . .	2025	. . .	61,172
13 » Wasserstoff . . .	162,5	. . .	4,893
3 » Stickstoff . . . .	525	. . .	15,839
6 » Sauerstoff . . . .	600	. . .	18,096
			3312,5
			100,00

Man übergießt 1 Th. Harmalin mit 6—8 Thln. 80procentigem Alkohol, setzt dazu zuerst 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure und nach erfolgter Auflösung 2 Thle. mäsig concentrirter Salpetersäure, indem man das Gemisch in heißes Wasser stellt. Es tritt dann bald ein starkes, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf den Alkohol bedingtes Kochen ein, wobei die Verwandlung des Harmalins in Nitroharmalidin in kurzer Zeit vollendet ist. Kühlt man nun, zur Vermeidung weiter gehender Zersetzung, rasch ab, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer breiartigen Masse von hellgelbem, krystallinisch-pulverigem saurem schwefelsaurem Nitroharmalidin, das in einer dunkelbraunen Mutterlauge aufgeschlämmt ist. Man bringt den Brei auf ein Filter, wäscht das Salz, nach dem Ablaufen der Mutterlauge, mit schwefelsäurehaltigem Alkohol aus, löst es dann in lauwarmem Wasser und fällt aus der kalten Lösung die Base durch verdünnte Kalilauge, welche man unter fortwährendem Umrühren so lange tropfenweise zusetzt, bis ein geringer bleibender Niederschlag entstanden und die Farbe der Flüssigkeit rein gelb geworden ist, worauf man sie rasch in ein einige Tropfen Säure enthaltendes Gefäß filtrirt, auf 40—50° erhitzt und nun einen Ueberschuss von Aetzkali oder Ammoniak zufügt, wodurch das Nitroharmalidin frei von fremdartigen Beimengungen, als schön orangegelbes krystallinisches Pulver gefällt wird. Enthält das Nitroharmalidin Harmalin oder Harmin, so trennt man diese mittelst schwefliger Säure, die mit ersterem ein schwerlösliches, mit den anderen beiden Basen aber leichtlösliche Salze bildet. Man rührt behufs dieser Trennung die gemengten Basen mit Wasser zu einem Brei an und setzt diesem einen geringen Ueberschuss einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure zu. Die entstandene Lösung setzt bald einen pulverförmigen gelben Niederschlag von saurem schweflignsaurem Nitroharmalidin ab, den man, nach seiner vollständigen Abscheidung, auf dem Filter mit verdünnter schwefliger Säure auswäscht und dann seine wässrige Lösung mit einem Ueberschuss von Alkali, wie oben angegeben, zersetzt.

Man kann auch das Nitroharmalidin in ähnlicher Weise von anhängendem Farbstoff befreien, wie das Harmalin, indem man seine Auflösung mit Kochsalz oder salpetersaurem Natron fällt und das ausgeschiedene salzsaure oder salpetersaure Salz durch Aufgießen von kaltem Wasser auf das Filter wieder löst.

Das nach obiger Weise aus wässrigen Lösungen abgeschiedene Nitroharmalidin bildet sehr feine, nur unter dem Mikroskope als solche zu erkennende Krystalle. Heiße alkoholische und wässrige Lösungen



liefern es beim Erkalten in etwas größeren, mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Krystallen, die einem der prismatischen Systeme anzugehören scheinen. Es ist in kaltem Wasser nur unbedeutend löslich, in kochendem dagegen weit leichter; beim Ausfällen aus den Lösungen seiner Salze durch Alkalien bleibt, wie beim Harmalin und Harmin, eine nicht unbedeutende Menge aufgelöst, die man aber durch Abdampfen nicht mehr unverändert gewinnen kann, da sich neutrale und noch leichter basische Auflösungen des Nitroharmalidins unter Bildung dunkel gefärbter Producte nach und nach zersetzen. In Alkohol ist das Nitroharmalidin leichter löslich, als Harmalin und Harmin; in Aether löst sich bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, mehr beim Erhitzen; auch ätherische und fette Oele lösen Nitroharmalidin auf. Ammoniaksalze werden in der Siedhitze von Nitroharmalidin unter Ammoniakentwicklung zerlegt.

Nach der Ansicht von Berzelius ist das Nitroharmalin als ein salpetrigsaures, mit Ammoniak gepaartes organisches Oxyd zu betrachten =  $C_{27}H_{10}NO_3, NO_3 + NH_3$ ; der Paarling hiesse salpetrigsaures Harmalidenoxyd.

Nitroharmalidinsalze. — Sie sind sämmtlich gelb gefärbt. Fritzsche hat davon folgende untersucht.

Salzsaures Nitroharmalidin:  $C_{27}H_{13}N_3O_6 \cdot HCl$ , erhält man in feinen, gelben prismatischen Krystallen, wenn man die heiße Lösung der Base in Salzsäure und Alkohol erkalten lässt; es wird ferner aus Nitroharmalidinsalzen durch Kochsalz oder aus dem essigsauren Nitroharmalidin durch Salzsäure niedergeschlagen. Es enthält 87,91 Proc. Nitroharmalidin und 12,09 Proc. Salzsäure.

Nitroharmalidin-Platinchlorid:  $C_{27}H_{13}N_3O_6 \cdot HCl + PtCl_2$ , entsteht beim Vermischen der Auflösung des salzsauren Salzes als zuerst gelber, flockiger, bald aber dunkel und krystallinisch werdender Niederschlag. Seine Analyse gab 34,38—34,04 Proc. C, 3,04—3,12 H und 21,09 Pt. Die Rechnung nach der Formel verlangt 34,4 C., 2,9 H und 21,09 Pt.

Auch mit Quecksilberchlorid bildet das salzsaure Nitroharmalidin eine hellgelbe, krystallinisch werdende Doppelverbindung.

Brom- und jodwasserstoffsäures Nitroharmalidin entstehen, ähnlich dem salzsauren, beim Fällen des essigsauren Salzes mit Brom oder Jodkalium.

Ferro- und ferridcyanwasserstoffsäures Nitroharmalidin entstehen beim Vermischen von Ferro- oder Ferridcyankalium mit der Auflösung eines Nitroharmalidinsalzes als schwer lösliche, hellbräunliche oder gelbe krystallinische Pulver.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Nitroharmalidin ist ein hellgelbes, ziemlich schwerlösliches, in mikroskopischen Nadeln anschiefendes Salz.

Schwefelsaures Nitroharmalidin. — 1. Neutrales. Es schlägt sich allmählig aus einer Auflösung des neutralen essigsauren Salzes, in der man schwefelsaures Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst hat, krystallinisch nieder. Durch Digestion von überschüssigem Nitroharmalidin mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats bei gewöhnlicher Temperatur lässt es sich auch darstellen. — 2. Saures:  $C_{27}H_{13}N_3O_6, HO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$ , entsteht durch Auflösung der Base in heißem, mit viel überschüssiger Schwefelsäure ver-

setztem Alkohol, oder wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst und die dunkelbraunrothe Lösung unter Umrühren tropfenweise in kaltes Wasser fallen lässt. Hellgelbes, in kaltem Wasser nur wenig lösliches, krystallinisches Pulver. Es enthält in 100 Th. 72,99 Nitroharmalidin, 22,05 Schwefelsäure und 4,95 Wasser.

Schwefligsaures Nitroharmalidin schlägt sich aus der Auflösung der frischgefällten Base in wässriger schwefliger Säure als feines in kaltem Wasser und namentlich in schwefliger Säure sehr schwerlösliches Pulver nieder.

Salpetersaures Nitroharmalidin. Gelbe, nadelförmige, in salpetersäurehaltigem Wasser wenig lösliche Krystalle.

Kohlensaures Nitroharmalidin erhält man nur in gelöster Form, wenn man die Base mit kohlensäurehaltigem Wasser digerirt. Doppelt kohlensaure Alkalien fällen aus Nitroharmalidinsalzen ein schön krystallinisches, fast nur aus reiner Basis bestehendes Pulver.

Oxalsaures Nitroharmalidin ist leicht löslich, krystallinisch; ebenso das essigsäure Salz.

Chromsaures Nitroharmalidin, saures, scheidet sich beim Vermischen der Lösungen der Base mit Chromsäure oder saurem chromsauren Kali in ölartigen Tropfen aus, die bald krystallinische Form annehmen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser und Alkohol. Es zersetzt sich beim Erhitzen unter ähnlichen Erscheinungen, wie das chromsaure Harmalin und Harmin.

WL

Harmin — Leucoharmin — von Fritzsche entdeckte und untersuchte organische Base.

Formel:  $C_{27}H_{12}N_2O_2$

Zusammensetzung (Fritzsche).

27 Aeq.	Kohlenstoff	—	2025	—	74,35
12 „	Wasserstoff	—	150	—	5,53
2 „	Stickstoff	—	350	—	13,02
2 „	Sauerstoff	—	200	—	7,07
1 Aeq. Harmin			2725		100,00

Das Harmin findet sich in dem Samen von Peganum Harmala fertig gebildet, und lässt sich daraus auf die bereits bei der Darstellung des Harmalins beschriebene Weise abscheiden. Es kann ausserdem künstlich aus dem Harmalin gewonnen werden, von dem es sich durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff unterscheidet, wenn man letzteres mit Salpetersäure behandelt, oder sein chromsaures Salz über  $120^{\circ}$  erhitzt. Folgendes Verfahren liefert die reichlichste Ausbeute:

Man übergiesst salpetersaures Harmalin in einem Kolben mit einem Gemische aus gleichen Theilen Salzsäure und Alkohol (oder bringt überhaupt Harmalin mit einem solchen Gemische und einer kleinen Menge Salpetersäure zusammen) und erhitzt zum Sieden, wo die Umwandlung des Harmalins in Harmin sogleich beginnt. Stellt man nun den Kolben in kaltes Wasser, so scheidet sich salzsaures Harmin in reichlicher Menge aus. Es wird auf dem Filter mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, dann in kaltem Wasser gelöst und mit Kali oder Ammoniak das Harmin ausgefällt.

Harmalinfreies Harmin befreit man von anhängenden färbenden Ma-

terien einfach durch Auflösen in schwefelsäurehaltigem Wasser und Kochen mit Thierkohle, oder man fällt das Harmin zuerst aus dieser Lösung mittelst Salzsäure, Kochsalz oder Salpetersäure als salzsaures oder salpetersaures Salz und löst dieses, nach dem Abfiltriren, wieder in Wasser und fällt die heisse Lösung durch verdünntes Ammoniak, das man unter Umrühren allmählig zusetzt.

Zur völligen Abscheidung des Harmalins übergießt man das rohe Harmin am besten mit Alkohol, dem man unter Erwärmen nach und nach soviel Salz- oder Essigsäure zusetzt, als zur Auflösung erforderlich ist, digerirt heiss mit Thierkohle und versetzt das kochendheisse Filtrat mit einer zur Abscheidung der Base wenigstens hinreichenden Menge von Ammoniak. Beim schnellen Erkalten der bewegten Flüssigkeit setzt sich das Harmin ziemlich vollständig ab, während das Harmalin längere Zeit gelöst bleibt. Man trennt unmittelbar nach dem Erkalten die Mutterlauge von den Krystallen, löst sie in heissem Alkohol und behandelt mit Thierkohle. Das Filtrat liefert farblose mehrere Linien lange Harminkrystalle.

Wie bereits erwähnt, bildet sich Harmin ebenfalls beim Erhitzen von chromsaurem Harmalin in einem geräumigen Kolben bis über  $120^{\circ}$ . Durch die in Folge der Zersetzung freiwerdende Wärme wird ein Theil des gebildeten Harmins verflüchtigt, und setzt sich an die Wände des Kolbens in eisblumenartigen Krystallisationen an. Gestattet man den Luftzutritt zu dem heissen Kolbeninhalt, so tritt leicht ein Erglühen des porösen chromhaltigen Körpers ein, der der Menge nach das Hauptzersetzungproduct ist. Man trennt das Harmin davon durch Auskochen mit Alkohol oder besser durch Digeriren mit warmem, salzsäurehaltigem Wasser und Fällern des Filtrats mit Kali oder Ammoniak.

Das Harmin bildet farblose, sehr spröde, stark glänzende und das Licht stark brechende rhombische Säulen von  $124^{\circ} 18'$  und  $55^{\circ} 42'$ . Seine Löslichkeit in Wasser ist der des Harmalins fast vollkommen gleich; die Auflösung ist ganz geschmacklos; in kaltem Alkohol ist es weniger löslich als Harmalin, aus der heissen scheidet es sich daher rascher aus als dieses; die Auflösung erleidet an der Luft keine Veränderung. Auch in Aether, in heissem Citronen-, Terpentin- und Olivenöl ist es löslich. Es zersetzt Ammoniaksalze schwieriger als Harmalin, da es überhaupt eine schwächere Salzbasis ist, als dieses.

WZ.

**Harminsalze.** Sie sind vollkommen farblos, bisweilen schwach gelblich, wie auch ihre concentrirten Auflösungen. Vermischt man die Lösung eines Harminsalzes mit einem Alkali, so scheidet sich die Base, ganz wie das Harmalin, als ölartige Tröpfchen ab, aus welchen sich in kalten Lösungen langsam, in warmen sehr schnell Krystalle bilden.

**Salzsaures Harmin:**  $C_{27}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + 4aq$ . Löst man Harmin in sehr verdünnter Salzsäure und setzt dann einen grossen Ueberschuss concentrirter Säure zu, so scheidet sich das salzsaure Harmin fast vollständig in gelblichen feinen, nadelförmigen Krystallen aus. Im lufttrockenen Zustande enthalten sie 4 At. = 12,38 Proc. Wasser, das bei  $100^{\circ}$  weggeht. Aus starkem Alkohol krystallisirt es wasserfrei und farblos, wird aber bei langsamem Trocknen gelblich, sofern sich das beim Verdunsten des Alkohols zurückbleibende Wasser mit dem Salze verbindet und es äusserlich mit einer Rinde wasserhaltigen Salzes bekleidet. Erwärmt man wasserhaltiges Salz vorsichtig mit etwas starkem Alkohol,

so wird es wasserfrei und farblos. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das wasserfreie Salz enthält 14,3 Proc. (gef. 14,27) Salzsäure und 85,7 Proc. Harmin.

Harminplatinchlorid:  $C_{27}H_{12}N_2O_2 \cdot HCl + PtCl_2$ . In der Kälte schlägt Platinchlorid aus salzsaurem Harmin eine flockige, erst bei  $50^\circ$  krystallinisch werdende Doppelverbindung nieder, die nach obiger Formel 23,23 Platin (gef. 23,25), 38,25 Kohlenstoff (gef. 37,90) und 3,06 Wasserstoff (gef. 3,17) enthält.

Quecksilberchlorid fällt in der Kälte eine käsig, in heißen Lösungen eine krystallinische Doppelverbindung.

Brom- und jodwasserstoffsäures Harmin gleichen dem salzsauren; cyanwasserstoffsäures scheint nicht für sich zu existiren.

Ferrocyanwasserstoffsäures Harmin ist schwerlöslich, hellgelb, krystallinisch und wasserhaltig, wenn es sich aus mäsig erwärmten Lösungen abscheidet, orange gelb und wasserfrei, wenn es in heißen Flüssigkeiten gebildet wird. Das ferridcyanwasserstoffsäure Harmin fällt in der Kälte schmutzgelb, flockig nieder und wird bei längerem Kochen ziegelroth.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Harmin ist ein blendend-weißer, aus verfilzten Nadeln bestehender, in kaltem Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Schwefelwasserstoffsäures Harmin scheint nicht zu existiren, da Schwefelammonium aus Harminlösung nur letzteres fällt.

Schwefelsäures Harmin. 1. Neutrales:  $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO_3, SO_3 + 2aq$ . — Man erhält es durch Digestion von überschüssigem Harmin mit verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen des Filtrats in feinen, massenförmig zusammengruppirten Nadeln, die bei  $110^\circ$  2 At. Wasser = 6,31 Proc. (gef. 6,51) verlieren. Das bei  $110^\circ$  getrocknete Salz enthält 81,65 Harmin, 14,98 Schwefelsäure (gef. 15,14) und 3,37 Wasser. — 2. Säures:  $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$ . Es krystallisirt aus der Auflösung des Harmins in kochendem mit überschüssiger Schwefelsäure versetztem Alkohol in ähnlicher Form wie das neutrale Salz und enthält 68,99 Harmin, 25,32 Schwefelsäure (gef. 25,59) und 5,69 Wasser.

Salpetersäures Harmin kann entweder direct oder durch Fällung von essigsäurem Harmin mittelst verdünnter Salpetersäure oder salpetersäurem Ammoniak erhalten werden. Es ist schwerlöslich in kaltem, reinem, noch schwerlöslicher in salpetersäurehaltigem Wasser; aus einem Gemenge von Harmalin und Harmin wird durch Salpetersäure letzteres zuerst ausgefällt.

Kohlensäure Alkalien fallen aus Harminalszen die reine Base.

Oxalsäures-Harmin. 1. Neutrales. Schwerlöslicher krystallinischer Niederschlag, der entsteht, wenn man in die kochende Auflösung von Harmin in überschüssiger Oxalsäure frischgefälltes Harmin einträgt. 2. Säures:  $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO \cdot C_2O_3 + HO \cdot C_2O_3 + 2aq$ . Krystallisirt aus der vom neutralen Salze abfiltrirten Flüssigkeit oder überhaupt aus einer Lösung des Harmins in überschüssiger Oxalsäure in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln heraus, die in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind und bei  $100^\circ$  5,51 Proc. (gef. 5,67) Wasser = 2. At. verlieren.

Essigsäures Harmin zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lö-

sung unter Abscheidung der Base; krystallisirt erhält man es aus der bei gewöhnlicher Temperatur zum Syrup verdunsteten Auflösung.

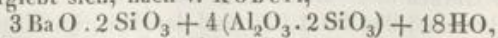
**Chromsaures Harmin.** a. **Neutrales.** Vermischt man concentrirte Auflösungen von neutralem chromsauren Kali und salzsaurem Harmin, so sondert sich eine gelbe, dickflüssige, nach einiger Zeit erstarrende Masse aus, die wahrscheinlich ein Gemenge des neutralen Salzes mit Harmin ist. In der Wärme schlägt verdünntes neutrales chromsaures Kali reines, weißes Harmin nieder, das aber in der Flüssigkeit nach und nach gelb wird, sofern sich darauf etwas saures Salz absetzt. b. **Saures:**  $C_{27}H_{12}N_2O_2, HO. 2CrO_3$ , bildet sich immer, wenn saure Harminlösungen mit einem löslichen chromsauren Salze vermischt werden. Es verhält sich dem sauren chromsauren Harmalin ganz ähnlich und liefert beim Erhitzen, unter Zersetzung wie das letztere, eine neue, von Fritzsche noch nicht näher beschriebene Base.

Wl.

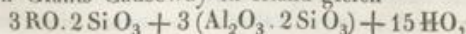
**Harmonika, chemische.** Wenn man Wasserstoffgas durch eine mehrere Zoll lange, an der Mündung etwa 1<sup>mm</sup> weite Glasröhre austreten lässt und anzündet, wenn man alsdann über die Flamme einen Kolben, eine Retorte, oder Röhre von Glas, Metall, Holz etc. stülpt, so vernimmt man einen Ton von großer Reinheit und um so größerer Stärke, je kräftiger die Gasentwicklung ist, und je größer man die Dimensionen wählt. Man hat diese Vorrichtung, wegen der Aehnlichkeit des Tons mit dem einer Harmonika, die chemische Harmonika genannt. Die Erscheinung ist zuerst 1777 von Higgins, später von de Luc beobachtet worden; aber Chladni hat zuerst mit Beseitigung früherer Erklärungsversuche die wahre Theorie der Erscheinung gegeben, indem er nachwies, dass die Luftsäule in den über die Flamme gestülpten Röhren der tönende Körper ist, und dass der Ton ganz den Schwingungsgesetzen der Luftsäulen in Pfeifen, wie sie für die Blasinstrumente überhaupt gelten, entspricht. Senkt man die Röhre tiefer über die Flamme herab, so ändert sich der Ton, weil die Schwingungsknoten ihre Stelle wechseln. Wahrscheinlich spielen die rasch auf einander folgenden Knallgasexplosionen, sowie die Verdichtungen des gebildeten Wasserdampfes eine Rolle, jedoch nur insofern, als sie ein Mittel abgeben, die Luftsäule in Schwingungen zu versetzen oder die Pfeife anzublase. — Faraday fand, dass die Flamme aller rasch verbrennenden Gasarten oder Dämpfe diese Erscheinung hervorbringen, Wasserstoffgas am besten, nächst dem Kohlenoxydgas, ölbildendes Gas, leichtes Kohlenwassergas.

Z.

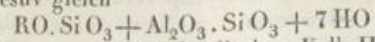
**Harmotom** (*ἀρμοξενν*, zusammenfügen, anpassen), Kreuzstein. Beide Namen erhielt dies Mineral in Bezug auf die fast ohne Ausnahme vorkommende kreuzförmige Zwillingsverwachsung seiner Individuen. Man unterscheidet zwei Arten von Harmotom, nämlich Baryt-Harmotom, und Kalk-Harmotom, Phillipsit. Beide stehen sich in krystallographischer Hinsicht sehr nahe, sind aber gleichwohl durch chemische Zusammensetzung zum Theil wesentlich von einander verschieden. Als wahrscheinlichste chemische Formel für den Baryt-Harmotom ergibt sich, nach v. Kobell,



während, nach Connel's Analyse, die Formel des krystallisirten Kalk-Harmotom von Giants Causeway in Irland gleich



und, nach Marignac's Analyse, die Formel des krystallisirten Kalk-Harmotom vom Vesuv gleich



angenommen werden muss. Beim Irländischen Kalk-Harmotom ist RO = 5,55 Kali, 4,85 Kalkerde und 3,70 Natron; beim Vesuvischen = 10,35 Kali und 6,92 Kalkerde. Dagegen giebt es aber auch Kalk-Harmotome, deren Formel-Schema genau das des Baryt-Harmotoms zu seyn scheint. Dies ist der Fall mit den Kalk-Harmotomen von Marburg und Cassel. Nach Köhler's Analysen ist hier RO = 6,50—7,22 Kalkerde und 3,95—3,89 Kali. Am richtigsten wären wohl die in ihrem Formel-Schema von dem des Baryt-Harmotom abweichenden Kalk-Harmotome (von Irland, vom Vesuv u. s. w.) ausschließlich mit dem Namen *Philipsit* zu belegen, während man unter Kalk-Harmotom nur diejenigen kalk- und kalihaltigen Harmotome verstehen sollte, welche, wie die von Marburg und Cassel, die Formel des Baryt-Harmotom besitzen. Jedenfalls dürften sowohl die krystallographischen wie die chemischen Verhältnisse mehrerer dieser Mineralien wiederholter Untersuchungen bedürfen.— Beide Arten der Harmotome, Baryt- und Kalk-Harmotom, sind farblos oder von mehr oder weniger rein weißer Farbe, durchsichtig bis durchscheinend, glasglänzend. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Spec. Gew. des Baryt-Harmotom = 2,39—2,43, des Kalk-Harmotom = 2,16. Beide krystallisiren in rhombischen Rectangulärsäulen mit aufgesetzten Pyramiden. Einfache Krystalle sind sehr selten. Der Charakter der gedachten Zwillingsverwachsung, wie auch überhaupt die ganzen krystallographischen Verhältnisse dieser merkwürdigen Mineralien sind von verschiedenen Forschern (Mohr, Weiss, G. Rose, Breithaupt u. A.) auf verschiedene Weise ausgelegt worden. Ein näheres Eingehen auf diesen interessanten Gegenstand würde uns hier dem Gebiete der Chemie allzuweit entführen. — Alle Harmotome werden im fein gepulverten Zustande vollständig durch Chlorwasserstoffsäure zersetzt. Es wird angegeben, dass sich hierbei die Kieselerde aus dem Baryt-Harmotom in pulverigem, aus den Kalk-Harmotomen dagegen in gallertartigem Zustande abscheide. — Der Baryt-Harmotom findet sich auf einigen Erzgängen (Andreasberg am Harz, Kongsberg in Norwegen u. s. w.) und in den Blasenräumen von Mandelsteinen (Dumbar-ton in Schottland, Oberstein im Birkenfeldischen u. s. w.). Der Kalk-Harmotom kommt ungleich häufiger vor, namentlich in den Blasenräumen vieler Basalte und verwandter Gesteine. Th. S.

**Harn.** Die absondernde Thätigkeit der Nieren liefert, indem sie einen Theil der beim Stoffwandel zersetzten und für die weitere Verwendung untauglich gewordenen Materien ausscheidet, ein wasserreiches Product, welches wir den Harn nennen. Die Zusammensetzung desselben ist vielfach und genau untersucht worden, sie gehört zu denjenigen Theilen der physiologischen Chemie, die am genauesten bekannt sind.

Der Harn des Menschen stellt frisch gelassen eine Flüssigkeit von bernsteingelber Farbe, bittersalzigem Geschmack und eigenthümlich aromatischem Geruch dar. Dieselbe ist schwerer als Wasser, ihr spec. Gew. schwankt von 1,005 bis 1,030 und darüber, im Mittel beträgt es nach Prout 1,0125, nach Becquerel 1,017. Der normale Harn reagirt auf freie Säure. Längere Zeit sich selbst überlassen, wird er allmählig neutral und sodann alkalisch, bekommt einen scharfen unan-

genehmen Geruch und trübt sich durch Abscheidung von Erdphosphaten (phosphorsaurer Kalkerde und Ammoniak-Magnesia). Nach und nach bildet sich in ihm kohlen-saures Ammoniak, er braust jetzt mit Säuren auf und kann technisch als schwache Lauge verwandt werden. Diese Umwandlung ist die Folge der großen Zersetzbarkeit des Harnstoffes (vergl. diesen). Der Harn enthält eine Reihe von Bestandtheilen, welche theils wesentlich sind und constant in ihm vorkommen, theils dagegen nur ausnahmsweise in ihm gefunden werden bei pathologischen Zuständen oder nach ungewöhnlicher Zufuhr von aufsen. Zu den wesentlichen Bestandtheilen des Harns gehört:

1) Der Harnstoff. Seine Menge schwankt in hohem Grade, so dass Mittelzahlen mit einiger Sicherheit nicht festgestellt werden können. Abgesehen von dem Körpergewicht des Individuums und dem, vom Verhalten desselben, Ruhe oder angestrenzter Thätigkeit abhängigen Modificationen des Stoffverbrauchs, wird das Quantum der 24-stündigen Harnstoffausscheidung hauptsächlich durch die Diät bestimmt. Stickstoffreiche animalische Nahrung vermehrt sie beträchtlich, während sie bei stickstoffärmerer vegetabilischer Kost abnimmt. Werden nur stickstofffreie Nahrungsmittel eingeführt, so sinkt nach einiger Zeit die Harnstoffexcretion auf das Maass herab, welches dem für das Bestehen des Lebens unerlässlichen Umsatze stickstoffhaltiger Körpertheile entspricht. Der Nachweis für diese Angabe lässt sich dadurch liefern, dass man Thieren längere Zeit alle Zufuhr entzieht; es sinkt dann nach zwei bis drei Tagen die Harnstoffmenge auf ein bestimmtes Quantum, welches bei fortdauernder Abstinenz längere Zeit unverändert bleibt und dem während des Lebens unvermeidlichen Verbrauche entspricht. Dieses Quantum bleibt genau dasselbe, wenn man Thieren vollkommen stickstofffreie Nahrung zukommen lässt <sup>1)</sup> Beim Menschen beträgt unter diesem Verhältnisse die 24stündige Harnstoffausscheidung 15—16,10 Grm. Werden, wie es bei der gewöhnlichen Lebensweise fast immer der Fall ist, grössere Mengen eiweissartiger Substanzen mit der Nahrung eingeführt, als dem eben angegebenen Umsatzquantum entsprechen, so tritt der Ueberschuss in Form von Harnstoff wieder zu Tage; der Gehalt des Urins an dieser Verbindung steigt daher in entsprechendem Grade. Bei vegetabilischer Diät werden von ausgewachsenen Männern 22 bis 27 Grm. Harnstoff ausgeschieden, bei animalischer 52 bis 60 Grm. Der Harn ist diesem entsprechend von sehr wechselndem Gehalt an Harnstoff, wozu die Untersuchungsreihen, welche von Lecanu <sup>2)</sup>, Becquerel <sup>3)</sup> und Lehmann <sup>4)</sup> angestellt wurden, Belege liefern. Nach Becquerel's Beobachtungen secernirt ein Mann in 24 Stunden durchschnittlich 17,537 Grm. Harnstoff, eine Frau nur 15,582 Grm. Lecanu fand bei 12tägigen an Männern, Frauen, Greisen und Kindern angestellten Untersuchungen folgende Zahlenwerthe:

<sup>1)</sup> Vergl. Frerichs, über das Maass des Stoffwandels in Müller's Archiv für Anatomie und Physik, 1848.

<sup>2)</sup> Journ. de Pharm. T. XXV. Decbr. 1839.

<sup>3)</sup> Seméiotique des urines par Alf. Becquerel.

<sup>4)</sup> R. Wagner's Handwörterb. der Physiol., Art. Harn.

	im Mittel.	Schwankungen.
Bei Männern . . . . .	28,05	23,15 — 33,05
„ Frauen . . . . .	19,11	9,92 — 28,30
„ Greisen . . . . .	8,11	3,90 — 12,21
„ Kindern von 8 Jahren	13,47	10,47 — 16,46
„ Kindern von 4 Jahren	4,50	3,71 — 5,30

Die großen Unterschiede der Resultate jener Forscher müssen zum Theil auch auf die verschiedene Methode der Harnstoffbestimmung zurückgeführt werden.

Außer der Diät influirt auf die Harnstoffausscheidung die Concentration des Bluts. Blutarme Individuen, Chlorotische etc. liefern auch bei derselben Diät geringere Mengen Harnstoff als andere (Bequerel's anämischer Harn). Einflüsse, durch welche der Stoffumsatz beschleunigt wird, wie anstrengende Bewegungen etc., tragen zur Vermehrung der Harnstoffexcretion bei. Entleerte Lehmann bei gewöhnlichem Verhalten 32 Grm. in 24 Stunden, so stieg das Quantum auf 45,31 bis auf 53,24 Grm., wenn er anstrengende Bewegungen machte.

2) Harnsäure ist in verhältnißmäßig geringer Menge vorhanden. Die Ausscheidung derselben wechselt quantitativ in ähnlicher Weise, wie die des Harnstoffs. Nach Lecanu werden durchschnittlich in 24 Stunden folgende Mengen ausgeschieden:

Von einem 20jährigen Manne .	0,995 Grm.
„ „ 22 „ „	0,997 „
„ „ 38 „ „	1,120 „
„ „ 19 „ Mädchen	0,472 „
„ einer 43 „ Frau . .	0,454 „

Bequerel kam nach achttägiger Untersuchung des Urins von 4 Männern und 4 Frauen zu andern Resultaten. Er fand, dass die ersten durchschnittlich in 24 Stunden 0,495 Grm., die letzteren 0,557 Grm. excerniren. Lehmann erhielt bei einem Manne mit gemischter Kost 1,183, bei einem mit animalischer 1,478, bei vegetabilischer Nahrung 1,021 und bei stickstofffreier 0,735 Grm. Die gewöhnliche Methode der Abscheidung der Harnsäure ist jedoch nicht hinreichend scharf, um vollkommene zuverlässige Resultate zu liefern.

Unter pathologischen Verhältnissen, wie bei den meisten fieberhaften Krankheiten, ferner bei vielen Dyskrasieen, wie bei der Gicht etc., nimmt die Menge der Harnsäure ansehnlich zu. Es bilden sich hier Niederschläge beim Erkalten des Harns, welche theils aus reiner Harnsäure, theils aus Verbindungen derselben mit Ammoniak, Kali, Natron und Kalkerde bestehen (vergl. Concretionen). Ueber das Zustandekommen dieser Präcipitate, sowie über die sich hier anschließende Frage, wie die Harnsäure im sauren Harn im Normalzustande gelöst erhalten bleibt, hat man verschiedene Ansichten aufgestellt. Man nahm bald an, dass die Harnsäure frei im Urin vorkomme, bald dagegen, dass sie an Ammoniak oder Natron gebunden sey. In neuester Zeit machte Liebig (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L.) auf eine Thatsache aufmerksam, welche Aufklärung verspricht sowohl über die Art und Weise, wie die Harnsäure gelöst ist, als auch über die Ursache der sauren Reaction dieser Flüssigkeit. Zweibasisches phosphorsaures Natron löst Hippursäure in der Kälte und Harnsäure in der Wärme auf. Die Lösung reagirt sauer, wenn in ihr eine genügende Menge Harnsäure gelöst ist. Ein



Theil der Harnsäure schlägt sich beim Erkalten nieder; Säuren erzeugen in ihr eine neue Fällung. Heintz (Müller's Archiv 1845) suchte auf ähnliche Weise das Entstehen der harnsauren Sedimente zu erklären; die Harnsäure soll sich indess nicht, wie Liebig annimmt, als solche beim Erkalten wieder abscheiden, sondern, einen Theil der Base mit sich nehmend, im amorphen Zustande niederfallen; reine Harnsäure als krystallinisches Sediment erscheine, wenn im Harn saure phosphorsaure Salze zugegen seyen. Scherer hat dagegen mit Recht hervorgehoben, dass auch die pulverigen Sedimente zum Theil aus reiner Harnsäure bestehen. Duvernoy leitet die Präcipitation der Harnsäure von der Zersetzung des farbigen Extractivstoffs, Scherer zum Theil von der Bildung von Milchsäure aus den Extractivstoffen her.

3) Hippursäure. Neben der Harnsäure kommt, nach Liebig, auch im menschlichen Harn constant eine geringe Menge Hippursäure vor (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. L.). Bei kleinen Kindern soll diese Säure oft in gröfserer Menge gefunden werden. Unter pathologischen Verhältnissen, namentlich bei Diabetes, beobachtet man sie sehr häufig, ausnahmsweise auch bei andern Krankheiten; so sah sie Pettenkofer bei einem an Chorea leidenden Kinde, welches sich hauptsächlich von Vegetabilien nährte, Frerichs bei einem an Lungenentzündung erkrankten Manne, welcher nur schleimiges Getränk zu sich nahm. Dass Benzoesäure, Benzoeäther, Zimmtsäure und Bittermandelöl als Hippursäure wieder ausgeschieden werden, wird weiter unten berührt werden.

4) Kreatin und Kreatinin. Viele ältere Chemiker und in neuerer Zeit besonders Lehmann betrachteten die Milchsäure als einen regelmässigen Bestandtheil des Harns. Sie erschlossen deren Gegenwart aus dem krystallinischen Zinksalz, welches aus dem Harnextract dargestellt werden kann. Liebig suchte die Milchsäure im frischen wie im faulen Harn vergebens. Die mit Chlorzink krystallinisch sich abscheidende Substanz wurde genauer von Pettenkofer, Heintz und Liebig (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 62) untersucht. Sie besteht aus einer Verbindung von Chlorzink und Kreatinin, mit welcher gleichzeitig, je nach der Concentration des Harnextracts, wechselnde Mengen von Kreatin niederfallen. Zur Abscheidung dieser Stoffe aus dem Harn giebt Liebig folgendes Verfahren an: Der frische Harn wird mit Kalkmilch neutralisirt und dann so lange mit Chlorcalcium versetzt, als sich noch Erdphosphate ausscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zum Auskrystallisiren der Salze abgedampft, dann abgegossen und unmittelbar mit einer syrupdicken Lösung von Chlorzink versetzt. Nach 3 bis 4 Tagen ist ein großer Theil der Zinkverbindung in Form gelber warzenförmiger Körner krystallisirt. Diese werden mit kaltem Wasser abgewaschen, dann in siedendem gelöst und der Lösung so lange Bleioxydhydrat zugesetzt, bis eine stark alkalische Reaction wahrnehmbar wird. Man behandelt sie jetzt mit Blutkohle und dampft zur Trockne ab. Kocht man den Rückstand mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Alkohol, so löst sich das Kreatinin und ein Theil oder alles Kreatin auf. Letzteres krystallisirt beim Erkalten heraus, beim Concentriren der Mutterlauge auch das Kreatinin. Die Identität beider Substanzen aus dem Harn mit denen aus der Fleischflüssigkeit wurde durch die Elementaranalyse nachgewiesen.

5) Extractivstoffe. Diese sind noch ungenügend erkannt und stellen wahrscheinlich Gemenge verschiedenartiger Verbindungen dar,

deren Isolirung bis jetzt nicht gelingen wollte. Scherer (Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 57) hat aus ihnen die Harnfarbstoffe dargestellt und genauer untersucht. Dieselben werden theils durch neutrales, theils durch basisches essigsäures Bleioxyd abgeschieden, worauf der Harn farblos erscheint. Die entstandenen Bleiniederschläge werden durch Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol zersetzt, wobei die Farbstoffe sich lösen, während Chlorblei zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten die Farbstoffe als bräunliche oder schwärzliche Masse, welche in reinem Wasser wenig löslich ist, nach Zusatz von freiem oder kohlen-säurem Alkali aber leicht aufgenommen wird. Durch Säuren wird sie wieder niedergeschlagen. Ein Theil des Farbstoffes lässt sich nicht selten direct durch Salzsäure fällen, besonders wenn gleichzeitig Wärme angewendet wird. Die Elementaranalyse dieser Farbstoffe führte nicht zu constanten Ergebnissen. Im gesunden Harn war die Zusammensetzung:

	I. des mit neutralem essigs. Bleioxyd fällbaren:	II. des mit basisch essigs. Bleioxyd fällbaren:
C	61,31	56,65
H	6,18	4,10
N	7,03	6,25
O	25,47	33,00

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Farbstoffs blieb nicht immer derselbe. In Krankheiten, die mit Störungen der Respiration verbunden sind, stieg er; so war bei einem Falle

	I.	II.
von Lungenphthise . . . . . C	65,25	und 58,81
H	6,59	„ 5,84
bei Typhus . . . . . C	64,43	
H	6,30	u. s. w.

Die Quantität der Extractivstoffe ist vielerlei Wechsel unterworfen; sie ist, nach Lehmann, im Allgemeinen geringer bei animalischer als bei vegetabilischer Kost. Bei gemischter Nahrung entleerte derselbe in 24 Stunden 10,48, bei animalischer 5,14, bei vegetabilischer 16,44, bei stickstoffreicher 11,84 Grm. Extractivstoffe.

6) Schleim. Der Harn ist immer mehr oder minder mit Schleim aus den Nierenbecken, Harnleitern und der Harnblase vermischt. Gewöhnlich wird derselbe erst sichtbar, wenn der Harn erkaltet; er scheidet sich dann in Form von Wölkchen aus. Der Harnschleim unterscheidet sich nicht wesentlich von den Sekreten der übrigen Schleimhäute. Als Form-Elemente enthält er Pflasterepithelien und rundliche Schleimkörperchen.

7) Salze. Diese bestehen aus Chlormetallen: Chlorkalium und Chlornatrium, schwefelsaurem Kali und Natron, phosphorsaurem Natron, phosphorsaurer Kalk- und Talkerde, endlich sind noch Spuren von Eisenoxyd und Kieselerde vorhanden. Auch Manganoxydul und Fluorcalcium wird hin und wieder mit aufgeführt. Die Salze sind sowohl ihrer Menge als auch ihrer Zusammensetzung nach großen Schwankungen unterworfen, weil fast alle leicht löslichen Salze, welche mit der Nahrung eingeführt werden, in den Harn übergehen. Becquerel erhielt als Mittelzahl der täglich ausgeschiedenen Menge feuerbeständiger Salze 9,751 Grm. für Männer und 8,426 Grm. für Frauen. Lehmann fand bei gemischter Diät 15,245 Grm. (Schwankungen von 9,652 bis

17,284 Grm.) Der Kochsalzgehalt des Harns richtet sich hauptsächlich nach der Diät. Bei gesunden Individuen findet man zuweilen nur Spuren, während ein anderes Mal erhebliche Mengen vorhanden sind. Die Menge der Erden beträgt, nach *Le can u*, zwischen 0,029—1,960 Grm. *Berzelius*, *Simon* und *Lehmann* beobachteten nicht so bedeutende Differenzen. Der Harn kleiner Kinder ist arm an phosphorsauren Alkalien, dagegen reich an schwefelsauren Salzen. Schwefelsäure und phosphorsaure Alkalien nehmen nach heftigen Anstrengungen in Folge vermehrten Umsatzes eiweißartiger Stoffe zu (*Simon*, *Hofmann* und *Lehmann*).

Der Salzgehalt des Harns im Allgemeinen sinkt in fieberhaften Krankheiten ansehnlich wegen veränderter Diät.

Der Harn zeigt nach den Tageszeiten einige Differenzen, auf welche die Alten viel Gewicht legten. Der Morgenharn (*Urina sanguinis*) erscheint specifisch schwerer und dunkler gefärbt als der über Tag gelassene. Der Urin, welcher nach dem Essen entleert wird (*Urina chyli*) verhält sich verschieden; er ist bei solchen, welche wenig trinken, schwerer und tingirter als der Harn der übrigen Tageszeiten, leichter dagegen und blässer als dieser, wenn bei der Mahlzeit viel Flüssigkeiten eingeführt werden. Die *Urina chyli* ist in der Regel reich an feuerbeständigen Salzen<sup>1)</sup>.

#### Ungewöhnliche Bestandtheile des Harns.

1. Fett wurde im Harn bei abzehrenden Krankheiten hier und da gefunden. Flüchtige Fettsäuren wies zuerst *Berzelius* nach, sie kommen jedoch nicht constant vor. *Lehmann* fand Buttersäure und zwar häufiger bei Frauen (schwangeren und stillenden), als bei Männern.

2. Xanthin, harnige Säure ist höchst selten im Harn vorhanden, wurde bis jetzt nur in Blasensteinen gefunden.

3. Cystin (s. diese) ist ebenfalls selten; es kommt meistens in Form von Concretionen vor, mitunter auch als Sedimente bestehend aus mikroskopischen sechsseitigen Tafeln (*Golding*, *Bird*).

4. Gallenfarbstoff erscheint bei der Gelbsucht in ansehnlicher Menge im Urin. Derselbe nimmt alsdann eine intensiv gelbe, braune oder schwarzbraune Farbe an; auf Zusatz von Salzsäure färbt er sich grasgrün, Salpetersäure erzeugt den für Cholepyrrsie charakteristischen Farbenwechsel. Ausser dem Farbstoffe und dem Cholesterin, welches mitunter gesehen wurde, konnten bislang keine wesentlichen Bestandtheile der Galle im Harn nachgewiesen werden. Die Angaben über das Vorkommen der Gallensäuren und ihrer Zersetzungsproducte (*Simon*) erscheinen nicht ganz zuverlässig.

5. Die chemische Natur des rothen Farbstoffs, welcher im Fieberharn vorkommt, sowie des blauen (*Cyanurin*, *Heller's Uroglaucin*) und des schwarzen (*Braconnot's Melanurin*) Harnpigments ist noch unbekannt. Vergl. oben *Scherer* über die Harnfarbstoffe.

6. Eiweiß wird ziemlich oft im Harn wahrgenommen, nicht bloß bei der *Bright'schen* Nierendegeneration, sondern auch bei vielen anderen acuten und chronischen Krankheiten, namentlich solchen, welche auf irgend eine Weise besonders aber auf mechanischem Wege Hyperämie der Nieren veranlassen. Die Menge des Albumins ist bei der *Bright's-*

<sup>1)</sup> *Chambert* in *Compt. rend.*, T. XX. 1845.

schen Nieren-Degeneration oft sehr bedeutend, er beträgt hier nicht selten 20 bis 30 p. m. Neben dem Eiweiss kommt hier constant Faserstoff in Form länglicher Schläuche vor.

7. Blut findet sich im Harn unter ähnlichen Verhältnissen wie das Eiweiss. Dasselbe wird theils an der Farbe und den Reactionen der eiweissartigen Verbindungen, theils dagegen durch die mikroskopische Untersuchung erkannt. Das Gleiche gilt auch

8. vom Eiter und vom Samen.

9. Zucker wird als Traubenzucker bei der Harnruhr in grosser Menge mit dem Urin ausgeleert. Derselbe geht wegen der Gegenwart stickstoffhaltiger Materien im Harn unter geeigneten Verhältnissen sehr bald in Milchsäure- und Weingährung über. Der zuckerhaltige Harn zeichnet sich aus durch sein hohes specifisches Gewicht (von 1,025 bis 1,055) und den Reichthum an festen Bestandtheilen (von 60 bis 120 p. m.). Harnstoff und Harnsäure sind in der Regel, jedoch nicht immer vermindert. Die Bestimmung derselben aber ist mit grosser Schwierigkeit verbunden und wenig zuverlässig. Hippursäure ist ein gewöhnlicher Begleiter des Zuckers. Ueber die Entstehung des Zuckers beim Diabetes fehlen uns sichere Anhaltspunkte. Der grössere Theil bildet sich unstreitig aus den Kohlehydraten der Nahrung, was durch den Einfluss, welchen die Fleischdiät bei dieser Krankheit auf die Mischung des Harns äussert, bewiesen wird. Es kann jedoch nach den neueren Erfahrungen über den Milchzuckergehalt von Fleischfressern (Bensch) sowie über das Vorkommen von Zucker in der Leber dieser Thiere nicht zweifelhaft bleiben, dass auch stickstoffhaltige Materien zur Entstehung des Zuckers im lebenden Organismus Veranlassung geben können.

10. Oxalsaurer Kalk wird nicht im Harn beobachtet, auch bei relativ gesunden Individuen. Grössere Mengen desselben geben zur Entstehung der maulbeerförmigen Oxalatsteine Veranlassung (s. Concretionen). Die Veranlassung zur Ausscheidung dieses Salzes scheint nicht immer dieselbe zu seyn. Oxalsaurer Kalk, welcher mit der Nahrung eingeführt wird, geht nicht in den Harn über. Dagegen erscheinen freie Oxalsäure und saure oxalsaurer Salze an Kalkerde gebunden im Harn wieder. Eine zweite und häufigere Ursache des Erscheinens von Kalkoxalat im Harn scheint in der mangelhaften Umsetzung der Harnsäure gesucht werden zu müssen. Grössere Mengen von harnsauren Salzen direct in die Venen injicirt oder dem Magen einverleibt haben Sedimente von oxalsauerm Kalk zur Folge<sup>1)</sup>. Wahrscheinlich geht hierbei die Harnsäure dieselbe Metamorphose ein, welche sie bei der Behandlung mit Bleisuperoxyd erleidet: in Harnstoff, Oxalsäure und Allantoin. Eine dritte Veranlassung zur Entstehung von Kalkoxalat im Harn scheinen die, in grosser Menge eingeführten, pflanzensauren Salze abgeben zu können. Meistens kommen dieselben als kohlen saure Verbindungen im Harn zum Vorschein: ein Theil derselben kann unvollständig oxydirt als Oxalsäure austreten. (Lehmann in Wagner's Handw. der Phys. Art, Harn). Bemerkenswerth ist endlich noch die Beobachtung von Donné, dass nach Genuss Kohlensäure-reicher Flüssigkeiten, wie des Champagners, constant oxalsaurer Kalk im Harne gefunden wird.

<sup>1)</sup> Wöhler und Frerichs in Annal. der Chem. u. Pharm. März 1848.

Stoffe, welche von außen eingeführt im Harn wieder erscheinen.

Materien, welche zwar in das Gefäßsystem aufgenommen werden, aber für die Zwecke der Nutrition im Organismus keine oder nur eine unvollständige Verwendung finden, erscheinen im Harn wieder. Sie werden theils als solche unverändert wieder ausgestoßen, theils dagegen gehen sie vorher gewisse Umsetzungen ein. Diese letzteren sind von großem Interesse, weil wir aus ihnen Rückschlüsse auf die im Innern des lebenden Körpers vor sich gehenden chemischen Prozesse machen können.

Von den anorganischen Substanzen gehen Arsenik (Orfila und Meurer) und Eisen (Becquerel) wenigstens zum Theil in den Harn über. Orfila hat auch bei Versuchen an Thieren Gold, Silber, Zinn, Blei und Wismuth im Urin wieder gefunden, jedoch sind dies nur Ausnahmefälle, in der Regel erscheinen sie im Harn nicht wieder. Dasselbe gilt vom Quecksilber. Jod geht als Jodammonium oder Jodnatrium in den Urin über. Die Salze mit alkalischer Base, wie die kohlensauren, kieselsauren, chloresäuren und borsäuren Alkalien werden im Harn wiedergefunden, ebenso Jodkalium, Rhodankalium, Chlorbarium, Kaliumeisencyanür. Kaliumeisencyanid wird in Cyanür verwandelt, Schwefelleber zum Theil in schwefelsaures Kali, zum Theil tritt es unverändert wieder aus<sup>1)</sup>.

Das Verhalten der organischen Materien bei ihrem Wiedererscheinen im Harn ist von ungleich größerem physiologischen Interesse; namentlich gilt dies von denjenigen Körpern, deren Zersetzungsproducte genauer studirt sind. Die meisten organischen Säuren gehen, nach Wöhler, unverändert in den Harn über; meistens erscheinen sie an Basen gebunden wieder, so Oxalsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Weinstein- säure und Bernsteinsäure. Hiervon eine Ausnahme macht die Benzoesäure welche als Hippursäure wieder austritt. (Wöhler, Ure, Keller). Zimmtsäure wird, nach Erdmann und Marchand, in derselben Weise verändert. Die mit der Benzoesäure isomere spirige Säure dagegen geht diese Metamorphose nicht ein, sondern tritt unverändert zum Theil wahrscheinlich als Spirsäure wieder zu Tage. (Wöhler und Frerichs). Die Gerbsäure verwandelt sich nach denselben Beobachtern in Gallus- säure, Brenzgallussäure und huminartige Stoffe.

Die neutralen pflanzensauren Salze werden bei ihrem Durchgange durch den Organismus zu kohlensauren Verbindungen oxydirt. (Wöhler). Der Harn wird wenig Stunden nach dem Genuße solcher Salze alkalisch, trübe und braust mit Säuren auf. Der Erfolg bleibt derselbe, wenn man die pflanzensauren Alkalien direct in die Blutgefäße injicirt, die Umwandlung geht also hier und nicht in dem Darmkanal vor sich. Ist die Menge der aufgenommenen organisch sauren Salze sehr groß, so tritt, nach Lehmann, ein Theil als Oxalsäure an Kalkerde gebunden wieder aus.

Von den indifferenten organischen Materien gehen die meisten Farbstoffe sowie ein Theil der Riechstoffe, nach Wöhler, unverändert oder wenig modificirt in den Harn über; Indigo, Gummigutt, Rhabarbar, Krapp, Campecheholz, rothe Rüben und Heidelbeeren geben ihre Farb-

<sup>1)</sup> Vergl. Wöhler's zahlreiche Untersuchungen in Tiedemann's Zeitschrift f. Physiol. Bd. I. S. 303.

stoffe, Baldrian, Asa foetida, Knoblauch, Bibergeil, Safran und Terpen-  
thin ihre riechenden Bestandtheile an den Harn ab. Campher, Harze,  
Moschus, Alkohol, Aether, Coccusroth, Lackmus, Chlorophyll, Alkanna  
werden, nach Wöhler, nicht wieder gefunden.

Von den Pflanzenbasen gehen einige in den Harn unverändert über,  
während andere nicht als solche wieder erscheinen. Chinin wurde  
von Piörny, Landerer, Valle nach grossen Gaben wiedergefunden;  
Auch nach kleineren Dosen (14 Gran in 24 Stunden) ist es nachweis-  
lich. Caffein konnte Lehmann nicht wiederfinden. Auch Frerichs  
fand davon keine Spur im Harn, nachdem er eine halbe Drachme einge-  
nommen hatte. Wahrscheinlich verwandelt sich diese Base unter den  
oxydirenden Einflüssen, denen es im Blute unterworfen ist, in Alloxan und  
weiter in Harnstoff, wie es Rochleder bei Behandlung von Caffein  
mit chloresurem Kali und Salzsäure beobachtete. Alloxan wurde im  
Harn vergeblich gesucht. Nach dem Genuss von Salicin fand Lehmann  
constant eine das salpetersaure Eisenoxyd bläuende Substanz (spirige  
Säure oder Spirsäure), nach dem Phlorrhizin Hippursäure und oxalsauren  
Kalk. —

Blausäurefreies Bittermandelöl verwandelt sich im Organismus in  
Benzoessäure, diese wieder in Hippursäure, welche mit dem Harn aus-  
tritt. Amygdalin, welches im Magen keine giftige Wirkung äufsert,  
erscheint im Urin nicht wieder, auch Hippursäure, welche aus dem Ben-  
zoylwasserstoff sich hätte bilden können, war nicht vorhanden. Peru-  
vianischer Balsam, einem Hunde eingegeben, gab vermöge seines Zimmt-  
säuregehalts zur Entstehung von Hippursäure Veranlassung; ausserdem  
ging eine mit Salzsäure blutigroth färbende Materie über. Allantoin  
wird im Harn nicht wiedergefunden, auch giebt sie nicht zur Bildung  
von Oxalsäure Gelegenheit, was zu erwarten stand, weil sie bei der Be-  
handlung mit Kalilauge sich in oxalsaures Ammoniak umwandelt. Rho-  
dallin (Senfölammoniak) zersetzt sich im Organismus in derselben Weise  
wie beim Erhitzen mit Natronkalk; im Harn erscheint Schwefelcyanam-  
monium; Allyl oder auch Knoblauchöl konnte nicht gefunden werden.  
Chinin, Anilin, Alloxantin erscheinen im Harn nicht wieder; das letzte  
verwandelt sich wahrscheinlich in Harnstoff, Alloxan war nicht vorhan-  
den<sup>1)</sup>. F.

**Harn von Thieren.** Der Harn von Carnivoren kommt im  
Wesentlichen mit dem des Menschen überein, er erscheint frisch gelas-  
sen klar und hellgelb; hat einen widerwärtigen Geruch und saure Reac-  
tion. Er wird sehr bald alkalisch. Die quantitativen Analysen, welche  
Vauquelin, Gmelin, Hieronymi u. A. mit dem Harn von Löwen,  
Panthern, Tigern, Wölfen etc. anstellten, haben, was sich nach bereits  
oben angedeutetem Einflusse der Diät auf die Zusammensetzung des  
Harns erwarten liefs, eine sehr grosse Menge (70 bis 132 p. m.) Harnstoff  
ergeben. Harnsäure und Farbstoffe sind nur spärlich vorhanden.

Der Harn der Pflanzenfresser ist von dem der Carnivoren sehr ver-  
schieden; er ist trübe, lehmicht gelb gefärbt, von unangenehmem Geruch  
und von alkalischer Reaction. Sein Gehalt an Harnstoff ist weit kleiner;  
Harnsäure fehlt in der Regel gänzlich, ist jedoch zuweilen vorhanden,  
(Brücke). Ausgezeichnet ist der Harn der Herbivoren durch seinen

<sup>1)</sup> Wöhler und Frerichs, *Annal. der Chem. und Pharm.* Bd. LXX.

Reichthum an Hippursäure, an kohlen-sauren Alkalien und Erden, sowie durch den vollständigen Mangel phosphorsaurer Salze. Nur selten sind die letzteren in kleiner Menge nachweislich.

Diese Differenzen zwischen dem Harn der Herbivoren und Carnivoren stehen in engster Beziehung zur Nahrung. Lässt man Pflanzenfresser 1 bis 2 Tage fasten, so wird ihr Harn klar und sauer, die kohlen-sauren Alkalien und Erden verschwinden vollständig, ein Unterschied vom Harn der unter gleichen Verhältnissen sich befindenden Fleischfresser ist nicht wahrnehmbar. (Magendie und Bernard). Die Pferde scheiden statt der Hippursäure zuweilen Benzoesäure aus. Liebig glaubte annehmen zu können, dass die Thiere während der Arbeit wegen des vermehrten Umsatzes stickstoffhaltiger Körpertheile Hippursäure, während der Ruhe dagegen Benzoesäure ausscheiden.

Die Untersuchungen von Lehmann und v. Bibra<sup>1)</sup> stehen damit nicht ganz im Einklange. Pferde, die arbeiteten, entleerten bald Hippursäure, bald Benzoesäure. Von 30 kranken Pferden, deren Harn Lehmann untersuchte, schied eins Benzoesäure aus, alle übrigen aber secernirten Hippursäure. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Unterschied lediglich davon abhängt, ob der Harn kürzere oder längere Zeit in der Blase zurückgehalten wird. Im letzteren Falle kann sich die Hippursäure in Benzoesäure umsetzen. Der Harn von Pflanzenfressern ist im Allgemeinen reich an Extractivstoffen und Farbstoffen, die letzteren fallen unter Zusatz von Salzsäure in Form einer dunkelbraunen huminartigen Materie gleichzeitig mit der Hippursäure nieder.

Der Harn von Schweinen, welcher von Lassaigne, v. Bibra und Boussingault untersucht wurde, ist arm an Harnstoff; kohlen-saure Alkalien sind bald vorhanden, bald fehlen sie, je nach der Beschaffenheit des Futters. Bei ausschließlicher Kartoffelnahrung fand Boussingault keine Hippursäure.

Der Harn der Vögel zeichnet sich vor allen durch seinen Reichthum an Harnsäure aus, welche gewöhnlich in Form von saurem harnsauren Ammoniak vorkommt. Harnstoff ist, nach Coindet, im Harn der fleischfressenden Vögel vorhanden, in dem der pflanzenfressenden fehlt er. Außerdem sind schwefelsaures Alkali, schwefelsaurer Kalk und Salmiak nebst unbestimmten organischen Stoffen von Fourcroy und Vauquelin nachgewiesen.

Der Harn von Schlangen besteht ebenfalls größtentheils aus sauren harnsauren Alkalien nebst phosphorsaurem Kalk. Cap und Henry wollen durch Sättigung der Harnsäure mit Baryterdehydrat auch Harnstoff abgeschieden haben. Berzelius fand denselben im Alkoholextract des Schlangenharns nicht.

Der Harn von Fröschen enthält Harnstoff, Kochsalz und phosphorsaure Kalkerde. Er ist von geringem spec. Gewicht.

Im Harn einer Schildkröte (*Testudo nigra*) fand Magnus viel Harnsäure und wenig Harnstoff. Der Harn von einer *Testudo tabulata*, welche einer Monate lang gehungert hatte, wurde von Marchand untersucht. Er war trübe, enthielt 34,7 Proc. des festen Rückstandes an Harnsäure und 13 Proc. Harnstoff, außerdem wenig Schwefelsäure, viel Phosphorsäure und Chlor gebunden an Natron, Kalk und Magnesia.

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. LIII.

In den Excreten von Kreuzspinnen (*Epeira Diadema*) haben Will und v. Gorup Besanez <sup>1)</sup> eine Materie gefunden, welche die Eigenschaften des Guanins an sich trug. Schon früher wollte J. Davy im Spinnenkoth Xanthin beobachtet haben. Da das letztere viele Reactionen mit dem Guanin gemein hat, so scheint diese Angabe durch jene Untersuchung berichtigt zu seyn. Auch im sogenannten grünen Organ des Flusskrebse (*Astacus fluviatilis*) und im Bojanusschen Organe der Teichmuschel (*Anodonta*) ist eine Substanz vorhanden, die einigen Reactionen zu Folge wahrscheinlich auch Guanin ist. Bei den wirbellosen Thieren scheint hiernach das Guanin die Harnsäure und den Harnstoff der Wirbelthiere zu vertreten.

F.

Harnbenzoësäure syn. mit Hippursäure (s. d.).

Harnfarbstoff s. Harn.

Harngries s. Concretionen. Bd. II. S. 338.

Harnige Säure und

Harnoxyd s. Xanthin und Concretionen. Bd. II. Seite 341.

Harnruhrzucker s. Traubenzucker.

Harnsäure, Lithensäure, Blasensteinsäure, *Acid. uricum*, *Acid. lithiacum*, *Acide urique*, von Scheele entdeckt, von Liebig und Mitscherlich zuerst mit übereinstimmendem Resultat analysirt.

Formel der hypothetisch wasserfreien Säure  $C_5H_2N_2O_2$ .

Formel der bei 100° getrockneten Säure  $HO \cdot C_5H_2N_2O_2$ .

Zusammensetzung der wasserfreien Säure:

	in 100 Thln.	
5 Aeq. Kohlenstoff . . .	375,0	40,00
1 » Wasserstoff . . .	12,5	1,33
2 » Stickstoff . . .	350,0	37,33
2 » Sauerstoff . . .	200,0	21,34
<hr/>		
1 At. wasserfr. Harnsäure =	937,5	100,00

Zusammensetzung des Harnsäurehydrats:

5 Aeq. Kohlenstoff . . .	375,0	35,71
2 » Wasserstoff . . .	25,0	2,38
2 » Stickstoff . . .	350,0	33,33
3 » Sauerstoff . . .	300,0	28,58
<hr/>		
1 At. Harnsäurehydrat =	1050,0	100,00

Ueber die Constitution der Harnsäure sind die Ansichten lange getheilt gewesen; Berzelius nahm dafür die Formel  $C_5H_2N_2O_3$  an, und betrachtete sie als die Verbindung eines dreifach zusammengesetzten Radikals ( $C_5H_2N_2$ ) mit 3 At. Sauerstoff, während Liebig und Wöhler <sup>2)</sup> diese Formel verdoppelten und, gestützt auf das Verhalten dieser Säure zu oxydirenden Körpern, wobei immer Harnstoff oder die Zersetzungsproducte desselben auftreten, sie als die gepaarte Verbindung einer hy-

<sup>1)</sup> Gelehrte Anzeigen der königl. bair. Akad. der Wissensch. Nr. 233. 1848.

<sup>2)</sup> Annal. d. Pharm. XXVI. S. 241.



pothetischen Säure, der Urilsäure ( $C_8N_2O_4$ ) mit Harnstoff ansahen. Nach der einen Ansicht mussten die früher bekannten Salze als saure, nach der andern als neutrale betrachtet werden. *Bensch*<sup>1)</sup> wies später nach, dass die Formel  $C_5H_2N_2O_3$  die des Harnsäurehydrats sey, und stellte eine Reihe von Salzen dar, welche nach der Formel  $RO \cdot C_5HN_2O_2$  zusammengesetzt waren. Es wurde dadurch sehr wahrscheinlich, dass die Formel  $HO \cdot C_5HN_2O_2$  der richtige Ausdruck für die Zusammensetzung der Harnsäure sey, und sie ist auch hier den Rechnungen zu Grunde gelegt, weil sie jetzt ziemlich allgemein angenommen wird. Aber *Fritzsche*<sup>2)</sup> hat eine Verbindung mit Krystallwasser erhalten, welche beim Trocknen über Schwefelsäure (nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen) 21,5 Proc. Wasser verlor, die Formel derselben würde also  $HO \cdot C_5HN_2O_2 + 2\frac{1}{2} aq. = 2(HO \cdot C_5HN_2O_2) + 5 aq.$  seyn, welcher ein Verlust von 21,13 Proc. entspricht. Die ungerade Zahl im Wassergehalt finden wir auch bei einigen Salzen wieder, die Magnesia-Verbindung ( $MgO \cdot 2(C_5HN_2O_2) + 7 aq.$ ) verliert bei  $170^\circ$  5 At., das Kupfersalz bei  $140^\circ$  3 At. Wasser, und die Harnsäure dürfte demnach als zweibasische Säure  $2HO \cdot C_{10}H_2N_4O_4$  zu betrachten seyn, zumal da wir keine Zersetzung derselben kennen, die sich nicht wenigstens auf diese Anzahl von Atomen erstreckt. In den neutralen Salzen würden nach dieser Ansicht beide Atome, in den sauren nur 1 Atom des basischen Wassers durch Metalloxyde ersetzt seyn.

Die Harnsäure wurde von *Scheele* zuerst in einigen Blasensteinen, später auch im menschlichen Harn aufgefunden. Sie ist ein Bestandtheil des Harns aller fleischfressenden, und wie es scheint auch der grasfressenden Thiere. Früher nahm man zwar an, dass sie in dem Harn der letzteren nicht vorkomme, doch ist dies von *Brücke*<sup>3)</sup> und *Fownes*<sup>4)</sup> widerlegt worden, welche sie im Rindsharn aufgefunden haben. Sie bildet ferner einen Bestandtheil der Excremente von Vögeln und Schlangen und ist selbst in den niedrigsten Thierklassen, in Schnecken, Cephalopoden und Insekten nachgewiesen worden. In den Gelenkconcretionen Gichtkranker wird sie, an Natron gebunden, angetroffen und nach *Nysten*<sup>5)</sup> kommt sie auch bisweilen in hydropischen Flüssigkeiten vor.

Aus dem Harn scheidet sie sich entweder freiwillig beim Erkalten oder auf Zusatz von Salzsäure aus, und fällt dann als graues oder röthliches Pulver zu Boden. Scheidet sie sich schon in den Harnwegen ab, so bildet sie einen Theil der Concretionen, welche unter dem Namen Harnsteine bekannt sind. Die aus Harnsäure oder harnsaurem Ammoniak bestehenden haben eine rothbraune oder braungelbe, nur selten eine weißliche Farbe, sie sind aus dünnen concentrischen Schichten zusammengesetzt und haben einen krystallinischen oder erdigen Bruch. Von den Concretionen, welche aus phosphorsauren, oxalsauren oder kohlsauren Salzen, aus Xanthin oder Cystin bestehen, lassen sie sich dadurch unterscheiden, dass sie sich leicht in verdünnter Salpetersäure mit Aufbrausen lösen, und dass diese Lösung beim Eintrocknen in gelinder Wärme einen purpurrothen Rückstand hinterlässt, der sich in kohlsaurem Ammoniak mit tiefer Purpurfarbe wieder auflöst.

Zur Darstellung der Harnsäure verwendet man am zweckmäsigsten die weißen Massen, welche grössere Schlangen zugleich mit den Excre-

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV. S. 189. und LXXV. S. 181. <sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chemie XVII. S. 56. <sup>3)</sup> Journ. f. pr. Chemie, XXV. S. 254. <sup>4)</sup> Phil. Mag. XXI. S. 383. <sup>5)</sup> Journ. de Chem. méd. Juin. 1837. p. 257.

menten ausleeren, sie bestehen hauptsächlich aus saurem harnsaurem Ammoniak; aber auch aus dem Guano (den Excrementen von Seevögeln), welcher sich oft in mächtigen Lagern auf einigen Inseln der Südsee findet, und jetzt häufig als Düngungsmittel in den Handel gebracht wird, lässt sie sich mit Vortheil darstellen.

Aus Schlangenexcrementen wird sie, nach Bensch, am besten auf folgende Weise erhalten. Sie werden gepulvert, in verdünnter Kalilauge (1 Thl. Kali und 20 Thle Wasser) gelöst und so lange damit gekocht, als sich noch Ammoniak entwickelt. In die filtrirte Lösung wird ein rascher Strom von Kohlensäure geleitet, bis der anfangs gelatinöse Niederschlag eine körnige Beschaffenheit angenommen hat und zu Boden sinkt. Er besteht aus saurem harnsaurem Kali, welches man abfiltrirt und so lange mit kaltem Wasser wäscht, bis das Waschwasser mit der zuerst abgelaufenen Lauge vermischt, getrübt wird. Das rein weiße saure harnsaure Salz wird in verdünnter Kalilauge gelöst und die noch heiße Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, wobei die Harnsäure vollkommen rein und weiß niederfällt. Verfährt man umgekehrt, schüttet man die Salzsäure in die Lösung des harnsauren Kalis, so wird leicht eine etwas kalihaltige Säure erhalten. Die Abscheidung des sauren harnsauren Kalis durch Kohlensäure ist so vollkommen, dass sich aus der mit Salzsäure übersättigten Mutterlauge erst nach längerer Zeit eine sehr geringe Menge von Harnsäure absetzt. Auch aus Tauben- und Hühnerexcrementen, so wie aus Harnsediment hat Bensch auf diese Weise die Harnsäure mit fast gleich günstigem Resultat abgeschieden.

Nach Braconnot werden die Schlangenexcremente zuerst mit Alkohol ausgekocht und dann mit kaltem Wasser gewaschen. Der Rückstand wird in verdünnter warmer Kalilauge gelöst, die filtrirte Lösung mit mehr kaustischem oder kohlenurem Kali vermischt, und so weit abgedampft, bis sich harnsaures Kali, welches in einer concentrirten alkalischen Flüssigkeit unlöslich ist, abscheidet. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einem dicken Brei; derselbe wird auf ein Seihetuch gebracht, die alkalische Flüssigkeit, welche noch färbende Stoffe gelöst hält, davon abgossen und der Rückstand mit kaltem Wasser gewaschen. Er ist harnsaures Kali, aus welchem die Harnsäure auf gleiche Weise wie oben abgeschieden wird. Noch einfacher ist es, die Schlangenexcremente, nachdem sie mit Alkohol und Wasser ausgezogen sind, mit kochendem Wasser zu vermischen, und dann unter beständigem Umrühren mit so viel kaustischem Kali zu versetzen, als eben zur Auflösung erforderlich ist. Aus der siedend heiß filtrirten Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das harnsaure Kali vollkommen rein und weiß ab. Durch Verdunsten der Mutterlauge kann man noch mehr erhalten, doch ist dieses nicht weiß und muss durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt werden.

Fritzsche empfiehlt zur Darstellung reiner Harnsäure, Schlangenexcremente, Blasensteine oder Harnsediment in concentrirter Schwefelsäure, welche bis 150° erhitzt ist, aufzulösen und aus der klar abgossenen Lösung die Harnsäure durch allmäligen Zusatz von Wasser zu fällen. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Harnsäure mit Schwefelsäure eine Verbindung einzugehen, die aber so lose ist, dass sie schon durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird. Wird die Lösung sogleich mit einer größeren Menge Wasser vermischt, so fallen mit der Säure auch die färbenden Stoffe nieder, setzt man aber

nur so viel Wasser hinzu, als gerade zur Zersetzung der Verbindung erforderlich ist, so kann selbst aus einer sehr stark gebräunten Lösung die Säure vollkommen rein erhalten werden. Um sie von der Mutterlauge zu befreien, wird sie zuerst mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit reinem Wasser gewaschen, worauf sie nach dem Trocknen ein rein weißes krystallinisches Pulver darstellt.

Aus dem Guano erhält man sie, nach Bensch, auf folgende Weise: Der Guano wird mit Pottasche, gelöschtem Kalk und einer hinreichenden Menge Wasser mehrere Stunden lang stark gekocht, die Lauge vom Rückstand getrennt und so weit eingedampft, bis sie zu einem dicken Brei erstarrt. Man bringt diesen noch heiß auf ein Leintuch und befreit ihn durch Pressen von der Lauge. Die gepresste Masse wird in Wasser vertheilt, mit Salzsäure zersetzt und die gefärbte rohe Harnsäure mit kaltem Wasser gewaschen. Man löst sie in verdünnter Kalilauge, dampft die Lösung zur breiigen Masse ein, und presst sie, noch ehe sie erkaltet, scharf aus. Das so erhaltene harnsaure Kali muss noch drei bis viermal nach einander mit seinem doppelten Volumen Wasser unter beständigem Umrühren gekocht und die Lauge jedesmal ausgepresst werden; sollte es auch dann noch nicht vollkommen weiß seyn, so wird es von Neuem in Kalilauge gelöst und die ganze Operation wiederholt. Aus dem völlig weißen harnsauren Kali wird die Harnsäure durch Salzsäure abgeschieden. Die Mutterlauge enthält noch eine Quantität harnsaurer Kali, welches durch Eindampfen gewonnen werden kann. Aus 100 Pfund Guano erhielt Bensch auf diese Weise  $2\frac{1}{2}$  Pfund reine Harnsäure.

Aus Vogelexcrementen wird sie, nach Böttger, am besten durch Behandeln derselben mit Boraxlösung ausgezogen, und aus der verhältnissmäßig wenig fremden Stoffen verunreinigten Lösung durch Salzsäure gefällt.

Zur Reinigung einer unreinen Harnsäure hat Wöhler auch folgendes Verfahren angegeben. Sie wird in verdünnter heißer Kalilauge gelöst und diese Auflösung so lange mit einer heißen Salmiaklösung vermischt als noch ein Niederschlag entsteht. Die Harnsäure wird dabei vollständig als harnsaurer Ammoniak abgeschieden. Es bildet anfangs einen gallertartigen, fast durchsichtigen Niederschlag, fällt aber später als rein weißes Pulver zu Boden. Es wird abfiltrirt, einige Male gewaschen und mit Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Die Harnsäure, nach einer der obigen Methoden dargestellt, bildet ein weißes, lockeres, aus zarten Krystallschuppen bestehendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches feuchtes Lackmuspapier röthet. Sie ist, nach Bensch, in 1800—1900 Thln. siedendem und 14000—15000 Thln. Wasser von 20° C. löslich, dagegen ganz unlöslich in Alkohol und Aether. In den Lösungen einiger Salze, namentlich von borsaurem und phosphorsaurem Natron, ist sie weit löslicher, als in reinem Wasser. Wird die heiß gesättigte wässrige Lösung eingedampft, so scheiden sich Krystalle aus, die man unter dem Mikroskop deutlich als vierseitige Prismen erkennt. Nach Fritzsche krystallisirt sie in Verbindung mit Wasser:  $2(\text{HO} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2) + 5 \text{aq.}$ , wenn man sie nach Böttger's Methode mit Boraxlösung aus Taubenexcrementen ansieht, und die mit organischen Stoffen verunreinigte Lösung mit Salzsäure vermischt. Der größte Theil wird sehr rasch abgeschieden, ein Theil aber bleibt in Lösung und setzt sich beim ruhigen Stehen in dendritenförmig zusammengewachsenen, hellbraunen Krystallen von einigen Linien

Länge ab. Die kleineren Krystalle verlieren ihr Wasser schon an der Luft, ebenfalls die gröfseren, wenn sie unmittelbar vom Sonnenlicht getroffen oder unter eine Glocke über Schwefelsäure gebracht werden, sie werden dabei undurchsichtig und bekommen ein verwittertes Ansehen. — Aus einer von organischen Stoffen freien Lösung konnte Fritzsche nie so grofse Krystalle erhalten, wie aus der unreinen.

Es ist schon angeführt, dass die Harnsäure eine Verbindung mit Schwefelsäure eingeht. Fritzsche fand nach dem Erkalten einer Auflösung von Schlangensexcrement in erhitzter concentrirter Schwefelsäure grofse farblose Krystalle angeschossen, deren Zusammensetzung der Formel:  $\text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + 4(\text{HO} \cdot \text{SO}_3)$  entsprach. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn reine Harnsäure statt Schlangensexcrement angewandt wird. Die Krystalle ziehen sehr schnell Feuchtigkeit aus der Luft an, sie erleiden dabei eine Zersetzung und werden durch ausgeschiedene Harnsäure undurchsichtig. Sie schmelzen bei  $70^\circ \text{C}$ . und fangen bei etwa  $150^\circ$  an zersetzt zu werden.

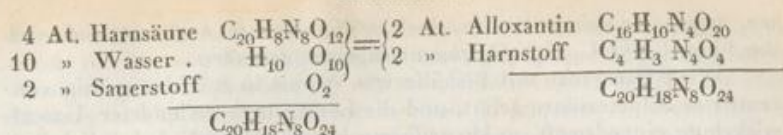
**Zersetzungen der Harnsäure.** 1. Durch Erhitzen. Bei der trocknen Destillation der Harnsäure entstehen zuerst kohlensaures Ammoniak und eine grofse Menge Cyanwasserstoffsäure, später ein Sublimat von Cyanursäure und Harnstoff und es bleibt als Rückstand eine stickstoffhaltige Kohle, welche etwa  $\frac{1}{6}$  vom Gewicht der angewandten Säure beträgt. Beim Erhitzen der Harnsäure an offener Luft nimmt man den Geruch von Cyanwasserstoffsäure und zuletzt auch den der Cyansäure wahr. Wird Harnsäure mit Kali geschmolzen, oder auch lange mit einer concentrirten Kalilösung gekocht, so weicht Ammoniak und im Rückstande findet man Oxalsäure.

2. Durch oxydirende Körper. Durch die Einwirkung oxydirender Materien entstehen aus der Harnsäure mehrere Zersetzungsproducte, welche ihrerseits wieder durch eine grofse Verwandlungsfähigkeit ausgezeichnet sind. Die Harnsäure wird dadurch zu der Stammverbindung einer grofsen Reihe von neuen interessanten Körpern, deren Kenntniss wir hauptsächlich den Untersuchungen von Wöhler und Liebig<sup>1)</sup> verdanken. Die Entstehung dieser Körper kann hier nur kurz angedeutet werden, zur speciellen Kenntnissnahme muss hauptsächlich auf die Artikel Alloxan, Alloxantin, Allantoin (im Supplement) und auf Parabansäure verwiesen werden.

a. Durch Salpetersäure. Die Producte, welche durch Einwirkung von Salpetersäure auf Harnsäure entstehen, sind verschieden, je nach der Temperatur und der Concentration der Säure. Trägt man in erwärmte, sehr verdünnte Salpetersäure so lange Harnsäure in kleinen Portionen, als noch ein Aufbrausen stattfindet, so entsteht eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche während des Abdampfens eine ziegelrothe Farbe annimmt. Lässt man dann erkalten, so scheiden sich harte durchsichtige Krystalle von Alloxantin ( $= \text{C}_8\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_{10}$ ) ab, die in Wasser nur sehr wenig löslich sind.

Bei dieser Einwirkung der Salpetersäure auf Harnsäure treten 4 At. von der letzteren mit 10 At. Wasser und 1 At. Salpetersäure in Wechselwirkung, die Salpetersäure verliert 2 At. Sauerstoff und wird zu salpetriger Säure und aus dem Uebrigen entstehen 2 At. Alloxantin und 2 At. Harnstoff.

<sup>1)</sup> Annal. der Pharm. XXVI. S. 241.



Die salpetrige Säure zerlegt sich ferner mit 1 At. des Harnstoffs, wodurch Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff gebildet werden, von denen die beiden letzteren bei der Auflösung der Harnsäure in verdünnter Salpetersäure entweichen. — Die zuerst entstehenden Producte sind also Alloxantin, Harnstoff, Ammoniak, Wasser, Kohlensäure und Stickstoff, die Lösung wird dann noch nicht durch Ammoniak gefärbt; während des Abdampfens der sauren Lösung aber wird ein Theil des Alloxantins in Alloxan verwandelt, indem es durch Einwirkung von Salpetersäure 1 Aeq. Wasserstoff verliert, und vermischt man die durch Abdampfen ziebelroth gewordene Lösung mit Ammoniak, so krystallisirt Murexid in prachtvoll grünen Krystallen, aus denen durch Zersetzung mit Chlorwasserstoffsäure Murexan erhalten werden kann. Beim weiteren Abdampfen der nicht mit Ammoniak vermischten Lösung erfährt aber auch das Alloxan eine Zersetzung, es entstehen Parabansäure und Oxalursäure, und die letztere zerfällt noch weiter in Oxalsäure und Harnstoff.

Nach Pelouze soll bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure auch Allantursäure entstehen.

Wird trockne Harnsäure in kalt gehaltene Salpetersäure von 1,425 specif. Gew. eingetragen, so entsteht nach einiger Zeit eine heftige Gasentwicklung; die entweichenden Gase sind Kohlensäure und Stickstoff, und nach vollendeter Einwirkung krystallisirt Alloxan ( $= C_8H_4N_2O_{10}$ ) in so reichlicher Menge, dass die Lösung ganz davon erstarrt. Es haben sich bei dieser Zersetzung 2 At. Harnsäure mit 4 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff aus 1 At. Salpetersäure verbunden, wodurch auf der einen Seite 1 At. salpetrige Säure, auf der andern 1 At. Alloxan und 1 At. Harnstoff entstanden sind. Der Harnstoff zerlegt sich aber mit der salpetrigen Säure auf die schon angegebene Weise, und man erhält als Endproducte außer Alloxan und den erwähnten Gasen nur noch salpetersaures Ammoniak. Versäumt man aber das Gemisch hinreichend kalt zu halten, so entsteht keine Spur von Alloxan, indem dieses vollständig in Parabansäure verwandelt wird. Ist ein zu großer Ueberschuss von freier Säure vorhanden und erhitzt man zum Kochen, so verschwindet das Alloxan und beim Abkühlen schießen prismatische oder schuppige Krystalle an, welche Oxalsäure zu seyn scheinen.

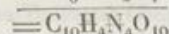
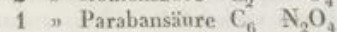
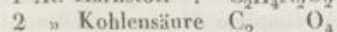
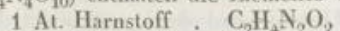
Wird zur Auflösung der Harnsäure eine Säure von 1,55 specif. Gew. angewandt, so entsteht ebenfalls Alloxan, ein großer Theil der Harnsäure wird aber auf andere Weise zersetzt und es bleibt eine braune oder schwarze Masse zurück.

Bei der Darstellung des Alloxans mit einer Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. erhielt Schlieper<sup>1)</sup> einmal zufällig das saure Ammoniaksalz einer Säure, welche er Hydurilsäure ( $= 2HO \cdot C_{12}H_3N_3O_9$ ) nennt; es gelang ihm aber nicht diese Säure zum zweiten Mal darzustellen. Auch noch eine andere Säure hat er auf ähnliche Weise erhal-

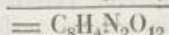
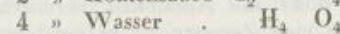
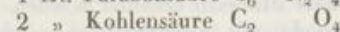
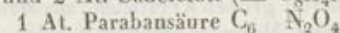
<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LVI. S. 11.

ten, er gab ihr keinen Namen, doch ist sie von ihm analysirt und nach der Formel  $\text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_8$  zusammengesetzt gefunden.

Wird Harnsäure mit Beihülfe von Wärme in 8 Thln. mäsig concentrirter Salpetersäure gelöst, und die Lösung nach vollendeter Gasentwicklung eingedampft, so krystallisiren bisweilen gleich beim Erkalten, bisweilen erst nach längerem Stehen farblose blätterige Krystalle, von denen oft die ganze Flüssigkeit erstarrt. Sie sind Parabansäure  $2\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{N}_2\text{O}_4$ , die sowohl direct aus der Harnsäure wie aus dem Alloxan durch Oxydation entstanden sein kann. 2 At. Harnsäure und 4 At. Sauerstoff ( $= \text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_{10}$ ) enthalten die Elemente von:



oder 1 At. Alloxan und 2 At. Sauerstoff ( $= \text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_{12}$ ) zerfallen in:



Wird die Parabansäure an eine Basis gebunden und die Lösung bis zum Kochen erhitzt, so verwandelt sich die Säure durch Aufnahme von Wasser in Oxalsäure ( $= \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{O}_7$ ). Diese letztere enthält die Elemente von 1 At. Oxalsäure und 1 At. oxalsaurem Harnstoff, in welche sie auch zerfällt, wenn sie im freien Zustande einige Zeit lang mit Wasser gekocht wird.

b. *Durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure.* Vermischt man 4 Thle. Harnsäure mit 8 Thln. Salzsäure von mittlerer Stärke, und trägt in die Mischung allmählig 1 Thl. feingepulvertes chlorsaures Kali, so erwärmt sie sich, wird dünnflüssig, und die Harnsäure ist dann vollständig in Alloxan und Harnstoff verwandelt. (Schlieper). Bei richtig geleiteter Operation entweicht dabei weder Chlor noch Kohlensäure. Der innere Vorgang ist ein ähnlicher, wie bei der Bildung des Alloxans aus Harnsäure und Salpetersäure, nur erhält man hier zugleich Harnstoff, welcher im anderen Falle durch die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure eine weitere Zersetzung erleidet und in Ammoniak, Wasser und gasförmige Producte zerfällt.

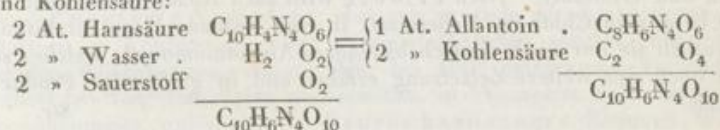
c. *Durch chromsaures Kali.* Durch Kochen von Harnsäure mit einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali erhält man eine grüne Lösung, während Kohlenäure und Ammoniak entweichen. Durch Vermischen der grünen Lösung mit Weingeist wird ein ebenso gefärbter Niederschlag erhalten und die ungefärbte Flüssigkeit hinterlässt beim Abdampfen reinen Harnstoff.

d. *Durch übermangansaures Kali.* Wird Harnsäure in Wasser vertheilt und eine heisse Auflösung von übermangansaurem Kali hinzugefügt, so entsteht eine Zersetzung unter lebhafter Gasentwicklung. Ist so viel übermangansaures Salz zugesetzt, dass die Flüssigkeit farblos geworden ist, und verdampft man sie bis zu einem geringen Volum, so schieft beim Erkalten ein Kalisalz in kleinen, schneeweißen, undurchsichtigen Prismen an. Dieses nebst Kohlensäure sind nach Gregory <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. XXXIII. S. 336.

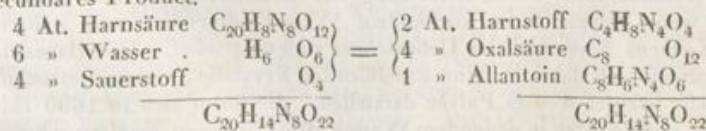
die einzigen hier auftretenden Producte. Die Auflösung des Kalisalzes erzeugt in Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalzen Niederschläge, und durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung, welche beim Abdampfen die Säure in sehr langen durchsichtigen Prismen liefert. Sie lösen sich leicht in Wasser und Alkohol, röthen Lackmuspapier und geben, mit Ammoniak gesättigt, ein leicht krystallisirbares Salz. Beim Erhitzen des ursprünglich gebildeten Kalisalzes entweichen Blausäure und Ammoniak und der Rückstand enthält viel Cyankalium. Eine Analyse dieser Säure ist von Gregory nicht gemacht. — Es findet sich ferner eine Angabe von Gregory <sup>1)</sup>, dass die Harnsäure durch Behandlung mit übermangansaurem Kali in Harnstoff, Oxalsäure und eine neue Säure, die wahrscheinlich durch Oxydation von gleichzeitig gebildetem Allantoin entstanden sey, zerfalle.

e. Durch Kaliumeisencyanid und Kali. Trägt man in eine wässrige Lösung von neutralem harnsauren Kali bei 20<sup>o</sup> C. so lange abwechselnd Kali und Kaliumeisencyanid, bis alle Harnsäure zersetzt ist, (bis auf Zusatz von Salzsäure kein Niederschlag von zweifach harnsaurem Kali mehr entsteht), so nehmen, nach Schlieper, 2 At. Harnsäurehydrat 2 At. Wasser und 2 At. Sauerstoff auf und zerfallen in Allantoin und Kohlensäure:



Die Kohlensäure entweicht bei der Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit mit Salpetersäure, diese färbt sich dabei röthlich, und nach einiger Zeit scheidet sich Allantoin, (HO.C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>), in Krystallen ab, die durch eine flockige ziegelrothe Substanz gefärbt sind. In der Mutterlauge finden sich noch Harnstoff und zwei neue Säuren, Hydantoinensäure und Lantaursäure, jedoch in so geringer Menge, dass sie als secundäre Producte betrachtet werden müssen.

f. Durch Bleisuperoxyd. Wird in Harnsäure, die mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und fast zum Sieden erhitzt ist, so lange feingeriebene Bleisuperoxyd in kleinen Portionen gesetzt, bis die Masse eine bleibende helle Chocoladefarbe angenommen hat, so entstehen, nach Liebig und Wöhler, Allantoin, Harnstoff, Oxalsäure und Kohlensäure. Die letztere entweicht, während sich die Oxalsäure mit dem Bleioxyd verbindet. L. und W. nehmen an, dass sich 4 At. Harnsäure mit 6 At. Wasser und 4 At. Sauerstoff in 2 At. Harnstoff, 4 At. Oxalsäure und 1 At. Allantoin zerlegen und betrachten die Kohlensäure als secundäres Product.



Nach Pelouze entsteht durch Oxydation der Harnsäure mit Bleisuperoxyd zugleich Allantursäure (= C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub>), und da nach seinen Versuchen das Allantoin schon in der Kälte durch Bleisuperoxyd in diese

<sup>1)</sup> Journ. l. pr. Chem. XXII. S. 373.

Säure und in Harnstoff zersetzt, so nimmt er an, dass der bei der Zersetzung der Harnsäure entstehende Harnstoff von zersetztem Allantoin herrühre.

g. Im thierischen Organismus. Ueber die Verwandlung, welche die Harnsäure im lebenden Organismus erleidet, sind Versuche von Wöhler und Frerichs<sup>1)</sup> angestellt, aus denen hervorgeht, dass sie sehr ähnlich derjenigen ist, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd stattfindet. Nach dem Genuss von harnsaurem Kali oder harnsaurem Ammoniumoxyd wird der Harnstoff-Gehalt des Urins sehr vergrößert und es bildeten sich Sedimente, welche vorzüglich aus oxalsaurem Kalk bestanden. Allantoin konnte nicht nachgewiesen werden, da dieses selbst eine Zerlegung im thierischen Organismus erleidet.

3. Durch Chlor. Trockne Harnsäure wird, nach Liebig, durch trocknes Chlorgas nicht verändert, beim Erhitzen aber verschwindet sie bis auf einen geringen kohligen Rückstand und es bildet sich eine große Menge von Cyansäure und Salzsäure. Nach Kodweiss entsteht dabei gleichzeitig festes Chlorcyan. Feuchte Harnsäure schwillt in einer Atmosphäre von Chlorgas auf, wobei Cyansäure und Kohlensäure entweichen; der Rückstand löst sich vollständig in Wasser, und die Lösung enthält Salmiak und Oxalsäure. Nach Pelouze wird auch Allantursäure gebildet, und leitet man Chlor im Uebermaafs in eine siedende Harnsäurelösung, so enthält sie nur noch vierfach oxalsaures Ammoniumoxyd, welches zuletzt noch eine weitere Zersetzung erfährt und in gasförmige Producte zerfällt. Str.

**Harnsaure Salze.** Die Harnsäure ist eine sehr schwache Säure, sie treibt nur schwierig die Kohlensäure aus kohlsauren Alkalien unter Bildung von zweifach kohlsauren und zweifach harnsauren Salzen. Ihre Verbindungen wurden am genauesten von Bensch und Allan<sup>2)</sup> untersucht. Mit Alkalien und alkalischen Erden bildet sie neutrale und saure Salze, von denen die ersteren alkalisch reagiren und durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder durch Aufnahme von Kohlensäure leicht einen Theil ihrer Basis verlieren, wodurch sie in schwer lösliche saure Salze übergehen, deren Lösungen, mit Ausnahme der des Ammoniaksalzes, Lackmuspapier nicht röthen. Von ihren Verbindungen mit schweren Metalloxyden sind nur sehr wenige bekannt. Durch die charakteristische Reaction der Harnsäure mit Salpetersäure sind diese Salze leicht zu erkennen.

**Harnsaurer Ammoniumoxyd.** Ein neutrales Salz scheint nicht zu existiren. Zweifach harnsaurer Ammoniumoxyd,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$ , erhält man durch Uebergießen von Harnsäure mit Aetzammoniak, durch Zersetzung von harnsaurem Kali mit Salmiak, oder wenn Harnsäure in kochendem Wasser suspendirt und während des Kochens Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt wird. Die Harnsäure verwandelt sich dabei in feine nadelförmige Krystalle, welche getrocknet ein sehr leichtes weißes Pulver darstellen. Sie lösen sich in 1600 Thln. kaltem und leichter in siedendem Wasser. Die Lösungen reagiren schwach sauer und verlieren durch anhaltendes Kochen endlich vollständig ihr Ammoniak.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXV. S. 340.

<sup>2)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LIV. S. 189. u. LXV. S. 181.



**Harnsaurer Baryt.** Die neutrale Verbindung,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$  + aq., erhält man durch Zersetzung von Chlorbarium mit neutralem harnsauren Kali oder durch Vermischen einer siedenden Lösung von Barythydrat mit soviel in Wasser vertheilter Harnsäure, dass die Basis vorherrschend bleibt. Das Salz scheidet sich als schwerer körniger Niederschlag ab, welcher bei  $100^\circ$  getrocknet nach der obigen Formel zusammengesetzt ist. Bis auf  $170^\circ$  erhitzt, verliert er 1 At. Wasser und wird bei  $180^\circ$  zersetzt. Der neutrale harnsaure Baryt löst sich in 2700 Thln. kochendem und 7900 Thln. kaltem Wasser, und die stark alkalisch reagirende Lösung wird leicht durch Aufnahme von Kohlensäure zersetzt. Ein saures Salz,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + 2\text{aq.}$  wird durch Vermischen einer heißen Auflösung von saurem harnsauren Kali mit Chlorbarium erhalten; es fällt als weißes amorphes Pulver nieder und hat, bei  $100^\circ$  getrocknet, die obige Zusammensetzung. In Wasser, Alkohol und Aether ist es ganz unlöslich.

**Harnsaureres Bleioxyd.** Durch Eintropfen einer verdünnten Lösung von neutralem harnsauren Kali in eine ebenfalls verdünnte kochende Lösung von salpetersaurem Bleioxyd entsteht anfangs ein gelber, später ein völlig weißer, schwerer, amorpher Niederschlag. Die Zusammensetzung des letzteren nähert sich der Formel  $\text{PbO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$ ; es ist also die neutrale Verbindung, aber wie es nach der Abweichung der Analysen im Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt scheint, mit einem fremden Körper verunreinigt. Die bei  $100^\circ$  getrocknete Verbindung verliert bei  $150^\circ$  fast nichts am Gewicht, in Weingeist und Aether ist sie vollkommen unlöslich. — Saures harnsaureres Bleioxyd,  $\text{PbO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{aq.}$ , wird erhalten durch Vermischen einer gesättigten Lösung von saurem harnsauren Kali mit neutralem essigsauren Bleioxyd im Ueberschuss. Es bildet einen weißen schweren Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein leicht zerreibliches Pulver darstellt, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist und bei  $160^\circ$  nichts am Gewicht verliert.

**Harnsaureres Kali.** Neutrales harnsaureres Kali,  $\text{KO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$ , erhält man durch Eintragen von Harnsäure in verdünnte kohlenstofffreie Kalilauge, so lange sie noch ohne Beihülfe von Wärme gelöst wird, und Abdampfen der Lösung bei möglichster Vermeidung von Luftzutritt. Bei einer gewissen Concentration fängt das Salz an sich in feinen Nadeln abzuscheiden, man lässt dann etwas erkalten, gießt die Lauge von den Krystallen ab und wäscht sie zuerst mit verdünntem, zuletzt mit stärkerem Alkohol. Das erhaltene Salz ist wasserfrei, es löst sich in 44 Thln. kaltem und 35 Thln. siedendem Wasser, es hat einen ätzenden Geschmack, nimmt leicht Kohlensäure aus der Luft auf und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser allmählig. Wird in die Lösung dieses Salzes oder in eine Lösung von Harnsäure in Kali Kohlensäure geleitet, so scheidet sich saures harnsaureres Kali,  $\text{KO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$ , als schwerer körniger Niederschlag ab. Es löst sich in 780—800 Thln. kaltem und in 70—80 Thln. siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten theilweise als flockiger Niederschlag absetzt. Die Lösungen reagiren neutral und absorbiren keine Kohlensäure. In Alkohol und Aether ist es unlöslich.

**Harnsaurer Kalk.** Die neutrale Verbindung,  $\text{CaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$ , kann man erhalten durch Vermischen einer kochenden Lösung von Chlorcalcium mit neutralem harnsauren Kali, bis der anfangs verschwin-

dende Niederschlag bleibend zu werden anfängt, er setzt sich dann nach längerem Kochen der Lösung schwer und körnig ab; oder man trägt in Kalkwasser bei Siedhitze so lange Harnsäure, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, worauf man sie mit einem gleichen Volum Kalkwasser vermischt und längere Zeit kocht. Er löst sich in 1500 Thln. kaltem und 1440 Thln. siedendem Wasser und die Lösungen reagiren alkalisch. — Saurer harnsaurer Kalk,  $\text{CaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + 2 \text{aq.}$ , scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von saurem harnsauren Kali als weißer amorpher Niederschlag ab, der in 276 Thln. heissem und 600 Thln. kaltem Wasser löslich ist.

Harnsaurer Kupferoxyd. Beim Vermischen einer Auflösung von saurem harnsauren Kali mit schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht ein grüner Niederschlag, der durch Kochen mit Wasser einen Theil der Harnsäure verliert und braun wird. Beim Trocknen über Schwefelsäure wird er violett, er besteht dann aus  $3 \text{CuO} \cdot 2 (\text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2) + 5 \text{aq.}$  Bei  $140^\circ$  verliert er 5,57 Proc. oder 3 At. Wasser.

Harnsaurer Lithion,  $\text{LiO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{aq.}$ , wird als weißer körnig krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man kohlenensaures Lithion mit überschüssiger Harnsäure und Wasser kocht und die filtrirte Lösung durch Abdampfen concentrirt. Es löst sich bei  $50^\circ \text{C.}$  in 60 Theilen Wasser und scheidet sich beim Erkalten wieder ab.

Harnsaure Magnesia. Das saure Salz,  $\text{MgO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + 6 \text{aq.}$ , erhält man durch Vermischen einer gesättigten Lösung von saurem harnsauren Kali mit schwefelsaurer Magnesia, worauf sich nach einigen Stunden warzenförmig gruppirte, seideglänzende Krystalle (ein Doppelsalz?) absetzen, aus deren Lösung in siedendem Wasser die saure harnsaure Magnesia beim Erkalten in zarten Nadeln anschießt. Sie bilden nach dem Trocknen ein leichtes weißes Pulver, lösen sich in 150—170 Thln. siedendem und 3500—4000 Thln. kaltem Wasser, aber nicht in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung röthet nicht das Lackmuspapier. Bei  $170^\circ$  verliert diese Verbindung 5 At. Wasser und fängt bei  $180^\circ$  an zersetzt zu werden. — Eine Verbindung von 1 At. Magnesia mit 1 At. Säure scheint zwar zu existiren, konnte aber bis jetzt nicht rein dargestellt werden.

Harnsaurer Natron, neutrales,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{aq.}$ , wird auf gleiche Weise erhalten, wie das neutrale Kalisalz und bildet sehr harte warzenförmige Krystalle, welche sich in 77 Thln. kaltem und 85 Thln. siedendem Wasser lösen. In Alkohol ist es schwerlöslich, in Aether unlöslich. Bei  $140^\circ$  verliert es 1 At. Wasser und wird bei  $150^\circ$  zersetzt. — Das saure harnsaure Natron,  $\text{NaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{aq.}$ , erhält man auf gleiche Weise, wie das saure Kalisalz in sehr kleinen Warzen, oder durch Vermischen einer siedenden Lösung von Harnsäure in Aetznatronlauge mit zweifach kohlensaurem Natron in zarten nadelförmigen Krystallen. Es bildet nach dem Trocknen ein leichtes weißes Pulver, welches sich in 1100—1200 Thln. kaltem und 125 siedendem Wasser löst. Die Lösung reagirt neutral. Bei  $170^\circ$  entsteht durch Verlust von 1 At. Wasser die Verbindung  $\text{NaO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{HN}_2\text{O}_2$ .

Harnsaurer Quecksilberoxyd fällt beim Vermischen einer Quecksilberchlorid-Lösung mit neutralem harnsauren Kali als weißes Pulver nieder, welches beim Trocknen blassgelb, beim mäfsigen Erhitzen vor-

übergehend citronengelb wird. Beim stärkeren Erhitzen wird es durch Reduction von Quecksilber schwarz, während Cyansäure und Cyanwasserstoffsäure entweichen.

**Harnsaurer Silberoxyd.** Beim Vermischen einer Auflösung von saurem harnsauren Kali mit einem Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd entsteht ein gelatinöser weißer Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit schwärzt. Dies geschieht sogleich, wenn die Lösung des Kalisalzes vor der Fällung erwärmt wurde. Wird nur so viel salpetersaures Silberoxyd zugesetzt, dass das harnsaure Kali vorwaltend bleibt, so schwärzt sich zwar der Niederschlag nicht, selbst wenn er getrocknet wird, er enthält dann aber eine namhafte Menge Kali, welche selbst durch anhaltendes Waschen nicht entfernt werden kann.

**Harnsaurer Strontian.** Die neutrale Verbindung,  $\text{SrO} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{aq.}$ , auf gleiche Weise wie das Barytsalz erhalten, bildet feine sternförmig gruppirte Nadeln, welche mit 4300 Thln. kaltem und 1790 Thln. siedendem Wasser eine stark alkalische Lösung geben. Bei  $160^\circ$  verliert die Verbindung 2 At. Wasser, bei  $170^\circ$  wird sie zersetzt. Das saure Strontiansalz,  $\text{SrO} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 + \text{HO} \cdot \text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{aq.}$  wird ebenfalls wie die entsprechende Barytverbindung erhalten; es ist ein weißes amorphes Pulver, in 5300 Thln. kaltem und 2300 Thln. siedendem Wasser löslich.

Str.

**Harnsedimente.** Die Niederschläge, welche sich im menschlichen Harn bilden, haben von jeher die Aufmerksamkeit der Aerzte und Chemiker auf sich gezogen und sind daher vielfach untersucht worden. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie ziemlich gekannt; ihre Entstehungsweise entbehrt indess noch in vielen Punkten der für die Medicin in hohem Grade wünschenswerthen Klarheit. Der Grund hiervon liegt hauptsächlich in unserer mangelhaften Kenntniss des Stoffwandels. Die Metamorphosen, welche während des Lebens die organischen Materien, bevor sie nach außen treten, erleiden, sind nur in ihren Endgliedern erkannt, die Zwischenstufen blieben gänzlich dunkel. Ebenso wenig kennen wir die Modificationen, welche diese Reihe von Umsetzungsprocessen in Krankheiten erleiden kann, und die Bedingungen, von welchen solche abhängen, in dem Maasse, dass darauf theoretische Ansichten mit Sicherheit begründet werden könnten.

Die Harnsedimente zeigen sowohl in ihrer Zusammensetzung, als auch in ihrer Entstehungsweise mannigfache Verschiedenheiten. Wir unterscheiden folgende Arten:

1. Die harnsauren Sedimente. Sie bestehen theils aus Harnsäure, theils dagegen aus harnsauren Salzen (harnsaurem Ammoniak, Kali, Natron, Kalk- oder Talkerde). Fast immer sind sie durch einen eigenthümlichen Farbstoff röthlich gelb, oder hochroth gefärbt. (*Sedimentum lateritium*). Dieses Pigment ist wahrscheinlich eine Modification des normalen Harnfarbstoffs; vom Murexid, wofür es Prout hielt, unterscheidet es sich wesentlich. Ihrer Form nach kann man die harnsauren Sedimente in amorphe und krystallinische unterscheiden. Die amorphen bestehen größtentheils aus harnsauren Salzen, jedoch kommt auch, wie Scherer darthat, die freie Harnsäure in diesem Zustande vor. Golding Bird, Heintz, Schmidt u. A. halten alle amorphen Sedimente für harnsaure Verbindungen. Die Menge der gefundenen Basen entspricht indess nicht immer dieser Annahme, es giebt

amorphe harnsaure Niederschläge, welche davon weniger enthalten, als die Formel der sauren harnsauren Salze voraussetzt (vergl. Heintz in Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 55 und Scherer in Canstatt's Jahresh. für 1845). Die krystallinischen harnsauren Sedimente bestehen fast immer aus reiner Harnsäure: ihre Stammform ist das rhombische, Prisma, welches in der Regel zu einer Tafel verkürzt erscheint, Nichtselten sind die Seitenkanten zugerundet oder geradlinig abgestumpft. Rosettenförmige Aggregate sieht man häufig. Außerdem begegnet man tonnenförmigen Cylindern. Ausser der reinen Harnsäure kommt in seltenen Fällen das harnsaure Natron krystallinisch vor und zwar in Form hexagonaler Prismen.

Die Entstehungsweise der harnsauren Sedimente ist noch keineswegs genügend aufgeklärt. Die Ursachen können verschiedener Art seyn: 1) vermehrte Bildung von Harnsäure. Sie liegt oft, indess keineswegs immer zu Grunde. Soviel wir bis jetzt vom Stoffwandel wissen, gehen die eiweißartigen Körper durch allmählich vorschreitende Oxydation in Harnsäure und weiter in Harnstoff über. Bedingungen der vermehrten Harnsäurebildung können hiernach seyn: übermäßige Zufuhr stickstoffhaltiger Verbindungen und mangelhafte Oxydation derselben wegen Unterdrückung von Haut- oder Lungenthätigkeit. Die klinischen Beobachtungen stimmen hiermit im Allgemeinen überein; dennoch bleibt diese Ansicht eine Hypothese, weil wir die Zwischenglieder jener Umsetzungsreihe nicht kennen. 2) Verminderung des Wassergehalts des Harns. Sie ist die Ursache, welche bei Wassersuchten, ferner zum Theil auch bei fieberhaften Krankheiten die Präcipitation der Harnsäure bedingt. 3) Vermehrung der bei der Stoffmetamorphose sich bildenden freien Säure. Schwefelsäure, Phosphorsäure, vielleicht auch noch andere organische Säuren werden im Blute gebildet und mit dem Harn ausgeschieden. Sie theilen sich mit der Harnsäure in die vorhandene Menge von Basen und können, wenn ihr Quantum zunimmt, diese austreiben. Lässt man Thiere lange Zeit fasten, so giebt der Harn beim Verbrennen eine Asche, die von freier Phosphorsäure sauer reagirt (Frerichs).

### 2. Sedimente von oxalsaurer Kalkerde.

Diese erscheint im Harn in Form von Quadratoctaedern gar nicht selten, theils für sich, theils in Verbindung mit Harnsäure oder harnsauren Salzen, zuweilen auch mit Erdphosphaten. Ueber ihre Entstehung vergl. Art. Harn.

### 3. Sedimente von Erdphosphaten.

Sie finden sich in jedem alkalischen Harn und bestehen theils aus basisch phosphorsaurer Kalkerde, theils aus phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde. Die letztere ist immer vorhanden, wo die Ursache der alkalischen Reaction in der Ammoniakentwicklung durch Harnstoffzersetzung liegt, so beim Blasencatarrh, bei Paralyse der Blase u. s. w. Sie ist leicht zu erkennen an ihrer Krystallform, dreiseitige Prismen mit abgestumpften Ecken. Bei rascher Fällung stellt sie unregelmäßig gezähnte Blätter dar. Das Tripelphosphat ist immer verbunden mit amorpher phosphorsaurer Kalkerde, oft auch mit kohlenaurer Kalkerde. Die beiden letztern sind allein vorhanden, wenn der Harn nicht in Folge von Harnstoffzersetzung, sondern durch Genuss von kohlenau-

ren oder pflanzensauren Alkalien, wie nach Obstdiät etc., seine freie Säure verliert. Die kohlen saure Kalkerde erscheint im letzteren Falle meistens im feinkörnigen Zustande, zuweilen jedoch auch in Form rhombischer Säulen.

#### 4. Sedimente von Cystin.

Sie sind sehr selten, Golding Bird beobachtete sie in krystallinischer Form als sechsseitige Tafeln. Man erkennt diese Niederschläge am besten an ihrem Schwefelgehalt durch Zusatz von essigsauerm Bleioxyd zu der in Kalilauge gelösten Substanz. (Liebig).

Sedimente von harniger Säure wurden bis jetzt nicht gefunden.

#### 5. Sedimente aus organisirten Gebilden bestehend.

Als solche kommen Schleim-, Eiter-, Blutkörperchen und Samen fäden vor. Sie werden am besten durch die mikroskopische Untersuchung erkannt. F.

Harnspiritus ist die wässrige Auflösung von kohlen saurem Ammoniak genannt, welche durch Destillation von gefaultem Harn gewonnen wird.

Harnsteine s. Concretionen. Bd. II. S. 338.

Harnstoff, Urenoxyd-Ammoniak, anomales cyansaures Ammoniak, *Urea*, *Urée*, wurde 1773 von Rouelle als eigenthümlicher Bestandtheil des Harns erkannt und als *Extractum saponaceum urinae* beschrieben. Von Fourcroy und Vauquelin zuerst rein dargestellt, von Prout<sup>1)</sup> und von Liebig und Wöhler<sup>2)</sup> mit übereinstimmendem Resultat analysirt.

Formel:  $C_2H_4N_2O_2$ .

Zusammensetzung:

	in 100 Thln.
2 Aeq. Kohlenstoff	150 . 20,00
4 „ Wasserstoff	50 . 6,67
2 „ Stickstoff	350 . 46,67
2 „ Sauerstoff	200 . 26,66
1 Aeq. Harnstoff = 750 . 100,00	

Der Harnstoff enthält dieselben Elemente in derselben Proportion wie das cyansaure Ammoniumoxyd, und kann in der That auch aus diesem entstehen, wenn die wässrige Lösung des Salzes bei gelinder Wärme verdunstet wird. Diese merkwürdige Entstehungsweise des Harnstoffs wurde von Wöhler<sup>3)</sup> entdeckt, sie lieferte das erste Beispiel, dass organische Verbindungen auch außerhalb des lebenden Organismus hervorgebracht werden können.

Berzelius betrachtete den Harnstoff, in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über die Constitution der Pflanzenalkalien, als eine gepaarte Ammoniakverbindung, in welcher der Paarling (Urenoxyd) die Zusammensetzung des Cyansäurehydrats habe  $= NH_3, C_2HN_2O_2$ . Er gehört demnach zu den organischen Basen, und verbindet sich auch, wie diese

<sup>1)</sup> Schweigg. Journ. XXII. S. 449.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. XX. S. 375.

<sup>3)</sup> Poggend. Annal. XII. S. 253 u. XV. S. 627.

mit Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren zu eigentümlichen Salzen. Dumas, Gmelin und Mitscherlich zählen ihn zu den Amidverbindungen; die ersteren betrachten ihn als einen, dem Oxamid zur Seite stehenden Körper und durch 1 Aeq. Amid, welches er mehr wie das Oxamid enthält, von diesem verschieden, (Oxamid =  $\text{NH}_2 + \text{C}_2\text{O}_2$ ; Harnstoff =  $2 \text{NH}_2 + \text{C}_2\text{O}_2$ ), Mitscherlich nimmt dagegen das Atomgewicht des Harnstoffes nur halb so groß an, er wäre demnach kohlen-saures Ammoniak minus 1 At. Wasser oder Carbonamid =  $\text{NH}_2 + \text{CO}$ . Für die letztere Betrachtungsweise spricht sein leichtes Zerfallen in Kohlen-säure und Ammoniak, wenn er mit fixen Alkalien oder starken Säuren erhitzt wird, oder auch nur seine verdünnten Auflösungen in Wasser mit Schleim, Eiweiß und ähnlichen, als Fermente wirkenden Körpern in Berührung kommen; ihr steht aber die Eigenschaft des Harnstoffes, mit Säuren Salze zu bilden, und sein dadurch ermitteltes doppelt so hohes Atomgewicht, als wichtiger Grund entgegen.

Der Harnstoff findet sich hauptsächlich im Harn höher organisirter Thiere, kommt in geringer Menge aber auch in den niederen Thierklassen vor. Nach Cap und Henry soll er stets an eine Säure gebunden seyn, die in den verschiedenen Thierklassen verschieden sei, Lecanu und Pelouze<sup>1)</sup> haben jedoch nachgewiesen, dass dies nicht der Fall ist, dass er vielmehr immer im freien Zustande im Harn vorkommt.

Der Harn des Menschen enthält durchschnittlich 3 Proc. Harnstoff, viel reichlicher kommt er aber im Harn größerer Raubthiere, namentlich in dem der Löwen und Tiger vor, aus welchem er sich, oft ohne vorheriges Abdampfen, auf Zusatz von Salpetersäure als salpetersaurer Harnstoff abscheidet.

Auch in anderen thierischen Flüssigkeiten wurde er aufgefunden, Wöhler fand ihn im menschlichen Fruchtwasser, Lecanu in den Flüssigkeiten der Nieren, Millon im humor vitreus des Auges, und Marchand in dem Inhalte einer Hydrocele, so wie in hydropischen Flüssigkeiten. Es unterliegt kaum einem Zweifel, dass er auch im gesunden Blute vorkommt, doch hat er weder von Mitscherlich, Gmelin und Tiedemann noch von Marchand mit einiger Sicherheit darin entdeckt werden können. Seine Menge muss demnach äußerst gering seyn, da nach dem ersteren noch  $\frac{1}{250}$ , nach Marchand selbst noch  $\frac{1}{400}$  im Blute durch die Reaction mit Salpetersäure nachgewiesen werden kann. — Später hat Marchand ein anderes Verfahren zu seiner Nachweisung eingeschlagen. Es ist nämlich bekannt, dass Kochsalz in Octaedern krystallisirt, wenn der Lösung auch nur eine äußerst geringe Menge Harnstoff beigemischt ist; er fällte deshalb aus 20 Pfund Venenblut einiger Kühe das Eiweiß durch Alkohol, dampfte das Filtrat im Wasserbade ab, extrahirte den Rückstand mit Wasser und, nachdem von Neuem abgedampft war, mit absolutem Alkohol und mischte die erhaltene Flüssigkeit mit einer Kochsalzlösung, worauf deutliche Octaeder anschossen. Man weiß zwar bis jetzt nicht, dass der Harnstoff diese Eigenschaft mit anderen Körpern theilt, als sicherer Beweis kann aber das Resultat dieses Versuches nicht angesehen werden. — In einigen Krankheiten, wo die Urinsecretion unterdrückt ist, hat man dagegen den Harnstoff unzweideutig im Blute nachgewiesen, Marchand fand ihn im Blute einer an asiatischer Cholera kranken Person, und nach eng-

<sup>1)</sup> Journ. f. pr. Chem. XXVIII. S. 20.

lischen Chemikern soll er ebenfalls bei der Bright'schen Krankheit darin vorkommen. Dumas und Prévost fanden ihn im Blute eines Hundes, nachdem ihm die Nieren extirpirt waren, dasselbe Resultat haben auch andere Chemiker erhalten; nach Marchand kommt er selbst in den Substanzen vor, welche nach Unterbindung der Nierennerven ausgebrochen werden.

Um den Harnstoff aus dem Harn abzuscheiden verfährt man, nach Berzelius, am besten auf folgende Weise: der im Wasserbade möglichst abgedunstete Harn wird mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, dieser größtentheils abdestillirt und der gelbe Rückstand in Wasser gelöst und mit Blutlaugenkohle digerirt. Die filtrirte farblose Lösung wird darauf bei 50° C. mit Oxalsäure gesättigt, worauf sich beim Erkalten farblose Krystalle von oxalsaurem Harnstoff absetzen. Wird die Lösung bis 100° erhitzt, so färbt sie sich dunkelbraun und der oxalsaure Harnstoff schießt in rothen oder rothbraunen Krystallen an; doch kann er durch Auflösen und Digeriren mit Blutlaugenkohle von dem färbenden Körper getrennt werden. Die Lösung, aus welcher ein Theil des oxalsauren Harnstoffs angeschossen ist, wird in gelinder Wärme verdunstet, worauf sich neue Krystallisationen von oxalsaurem Harnstoff bilden. Fängt die Mutterlauge an sich zu verdicken und hat sie den sauren Geschmack verloren, so setzt man wieder Wasser hinzu und sättigt von Neuem mit Oxalsäure. Die gesammelten Krystalle werden mit etwas eiskaltem Wasser gewaschen, darauf in siedendem gelöst und, nachdem etwas Blutlaugenkohle zugesetzt ist, filtrirt, worauf der oxalsaure Harnstoff in schneeweißen Krystallen anschießt. Durch Abdampfen der Mutterlauge wird auch der noch gelöste Theil dieser Verbindung krystallisirt erhalten. — Der reine oxalsaure Harnstoff wird darauf mit fein gepulvertem kohlensauren Kalk vermischt, welcher unter Aufbrausen in oxalsauren Kalk verwandelt wird, während der Harnstoff sich auflöst. Wenn die Lösung nicht mehr auf Lackmuspapier reagirt, wird sie im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Harnstoff mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher eine geringe Menge von oxalsaurem Alkali zurücklässt. Durch Verdunsten der alkalischen Lösung wird der Harnstoff krystallisirt erhalten.

Ein zweiter Weg zur Abscheidung des Harnstoffs ist folgender: Zur Syrupconsistenz verdampfter Harn wird unter starker Abkühlung mit dem dreifachen Volum concentrirter Salpetersäure, welche frei von salpetriger Säure seyn muss, vermischt, worauf ein krystallinischer Brei von salpetersaurem Harnstoff entsteht, von welchem man nach 4—5-stündigem Stehen den flüssigen Theil mittelst eines Trichters, dessen Hals durch kleine Glasstücke verstopft ist, abtropfen lässt. Der salpetersaure Harnstoff wird dann auf einem trocknen Ziegelstein ausgebreitet, welcher die noch anhängende Säure einsaugt, darauf in sehr wenigem kochenden Wasser gelöst und von Neuem durch Salpetersäure gefällt. Die noch bräunliche Krystallmasse wird durch Pressen so viel wie möglich von der Mutterlauge befreit, wieder in Wasser gelöst, mit Blutlaugenkohle gekocht, und durch Digeriren mit kohlensaurem Baryt die Salpetersäure vom Harnstoff getrennt. Die erhaltene Harnstofflösung, welche gewöhnlich noch gelb gefärbt ist, wird im Wasserbade verdampft, der trockne Rückstand mit kaltem absoluten Alkohol ausgezogen, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle vermischt, der Alkohol größtentheils abdestillirt und der Rückstand siedend heifs filtrirt, wor-

auf der Harnstoff beim Erkalten in farblosen Krystallen anschießt. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen noch mehr Harnstoff erhalten werden, er ist aber gewöhnlich durch eine nicht krystallisirbare Verbindung von Harnstoff mit dem Barytsalz verunreinigt.

Viel leichter und weniger kostspielig kann der Harnstoff auf künstlichem Wege dargestellt werden. Er bildet sich, aufser auf die schon angegebene Weise, bei der trocknen Destillation der Harnsäure (Wöhler), bei ihrer Zersetzung durch oxydirende Körper (L. und W.), durch Kochen einer wässerigen Lösung von Oxalursäure oder Allophan-säure (L. und W.), durch Kochen von Kreatin mit Barytwasser (L.), oder wenn Oxamid in Dampfform durch ein glühendes Rohr geleitet wird (L.).

Um ihn aus cyansaurem Ammoniumoxyd darzustellen verfährt man nach Liebig's Vorschrift auf folgende Weise: Zwei Theile Blutlaugensalz und 1 Thl. Braunstein, beide fein gepulvert und vollkommen getrocknet, werden innig gemischt und auf einem Eisenblech über Kohlenfeuer zum schwachen Rothglühen erhitzt. Das Gemenge entzündet sich und verglimmt; klebt dann aber durch gebildetes cyansaures Kali leicht zusammen, was man durch häufiges Umrühren zu verhindern sucht, um der Luft freien Zutritt zu gestatten. Die erkaltete Masse wird mit kaltem Wasser ausgelaugt und die Lösung von cyansaurem Kali mit  $1\frac{1}{2}$  Theil trockenem schwefelsauren Ammoniak vermischt. Dies geschieht am besten auf die Weise, dass man die zuerst erhaltene concentrirte Lösung von cyansaurem Kali nicht mit der schwächeren, die durch Waschen erhalten ist, vermischt, sondern in der letzteren das schwefelsaure Ammoniumoxyd auflöst und sodann mit der concentrirten Lösung vermischt. Dabei findet eine gegenseitige Zersetzung Statt, es bilden sich cyansaures Ammoniumoxyd und schwefelsaures Kali, und waren die Lösungen hinreichend concentrirt, so scheidet sich sogleich ein Theil des letzteren als weißer Niederschlag ab, von dem die Lösung abgegossen wird. Man verdampft sie bei gelinder Wärme zur Trockne und entfernt von Zeit zu Zeit die abgeschiedene Kruste von schwefelsaurem Kali. Der Rückstand wird mit siedendem, 80—90 proc. Alkohol ausgezogen und durch Verdunsten der Lösung der Harnstoff in vollkommen farblosen Krystallen erhalten. Nach Liebig bekommt man aus 1 Pfund Blutlaugensalz fast 4 Unzen reinen Harnstoff.

Eine reichlichere Ausbeute wird erhalten, wenn 8 Thle. getrocknetes Blutlaugensalz und 3 Thle. kohlen-saures Kali bei schwacher Rothglühhitze zusammengeschmolzen und  $18\frac{3}{4}$  Thle. Mennige in sehr kleinen Portionen eingetragen werden. Das hierbei entstandene cyansaure Kali wird auf einen Stein gegossen, nach dem vollkommenen Erkalten in Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 8 Thln. schwefelsaurem Ammoniumoxyd vermischt. Durch Abdampfen und Ausziehen mit starkem Alkohol wird dann wie oben der Harnstoff daraus erhalten. 8 Thle. Blutlaugensalz geben auf diese Weise  $4\frac{1}{2}$  Thle. Harnstoff.

Bisweilen ist die Lösung, welche das schwefelsaure Kali und den Harnstoff enthält, durch etwas Kalium- oder Ammoniumeiscyanid gelb gefärbt, dieses muss dann durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Eisenoxydul entfernt werden, weil sonst auch der Harnstoff gefärbt erhalten wird.



Der reine Harnstoff krystallisirt aus weingeistigen Lösungen gewöhnlich in sehr langen Prismen ohne Endflächen, beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlaugen erhält man ihn aber oft in sehr gut ausgebildeten quadratischen Prismen, die auf der einen Seite von 2 Octaederflächen begrenzt sind, während auf der anderen Seite aufser 2 entgegen aufgesetzten Octaederflächen noch eine gerade Endfläche vorkommt. Das specif. Gew. der Krystalle beträgt nach Prout 1,35, sie verändern sich nicht an trockner Luft, sind geruchlos, haben einen kühlenden, dem Salpeter ähnlichen Geschmack, lösen sich bei mittlerer Temperatur sehr leicht und unter Erkältung in weniger als einem gleichen Theil Wasser, bei 100° in jedem Verhältniss. Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur etwa 20 Proc., in der Siedhitze mehr als sein eignes Gewicht. In Aether und ätherischen Oelen ist er fast unlöslich. Er reagirt weder sauer noch alkalisch, doch verbindet er sich mit mehreren Metalloxyden und bildet mit stärkeren Säuren salzähnliche Verbindungen. Bei 100° verliert er nichts am Gewicht, bei 120° schmilzt er und zersetzt sich bei etwas gesteigerter Hitze unter lebhaftem Aufbrausen. Farblose Salpetersäure verändert den Harnstoff nicht, selbst wenn sie in großem Ueberschuss zugesetzt wird; wird sie bei 60—80° davon abgedampft, so verwandelt sich ein sehr geringer Theil in salpetersaures Ammoniak. Concentrirte Salzsäure kann selbst damit gekocht werden, ohne ihn merklich zu verändern.

Zersetzungen. 1) Durch Erhitzen. Wird Harnstoff in einem Oelbade längere Zeit auf 150 — 170° erhitzt, so entweichen sehr langsam Ammoniak und Wasserdämpfe und im Halse des Kolbens setzt sich ein Sublimat von unzersetztem Harnstoff ab. Nach einiger Zeit hört die Gasentwicklung auf und es scheidet sich ein weißes Pulver ab, wodurch die geschmolzene Masse breiförmig wird. Siedendes Wasser nimmt daraus etwas Cyanursäure und Biuret auf, während ein weißer pulverförmiger Körper zurückbleibt, welcher nach Wöhler und Liebig zu den Mellanverbindungen gehört und dessen Zusammensetzung durch die Formel  $C_6H_4N_2O_4$  ausgedrückt wird. Wird der Harnstoff einer etwas stärkeren Erhitzung ausgesetzt, bis kein kohlen-saures Ammoniak mehr entweicht und der Rückstand fest wird, so besteht dieser hauptsächlich aus Cyanursäure.

2) Durch Alkalien. Durch Erhitzen mit geschmolzenem Kalihydrat zerfällt der Harnstoff fast vollständig in Kohlensäure und Ammoniak. Die Zersetzung geht anfangs sehr leicht vor sich, zuletzt muss aber das Gefäß fast rothglühend werden, ehe die Gasentwicklung aufhört. Der Rückstand besteht aus kohlen-saurem Kali, ohne die geringste Spur von Cyankalium (Dumas).

3) Durch Säuren. Wird Harnstoff mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so zerfällt er, unter Aufnahme von 2 At. Wasser, gerade auf in Ammoniak, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet, und in frei werdende Kohlensäure (Dumas). Ragsky<sup>1)</sup> und Heintz<sup>2)</sup> haben dies Verhalten benutzt, um den Harnstoff quantitativ im Harn zu bestimmen.

Kommt salpetrige Säure mit Harnstoff in Berührung, so zerfällt er in salpetrigsaures Ammoniak und Cyansäure, welche sich bei schwacher

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LVI. S. 29.

<sup>2)</sup> Poggend. Annal. LXVI. S. 114. und LXVIII. S. 393.

Erwärmung in kohlensaures Ammoniak, Wasser und Stickgas zerlegen. (L. und W.) Nach Millon zerfällt 1 At. Harnstoff mit 2 At. salpetriger Säure in Kohlensäure, Stickgas und Wasser.

4) In wässriger Lösung zersetzt sich völlig reiner Harnstoff nicht, selbst nicht bei Siedhitze; enthält die Lösung aber organische Substanzen, wie Schleim, Eiweiß und ähnliche Stoffe, so verwandelt er sich sehr rasch in kohlensaures Ammoniak. Dies ist die Ursache, weshalb anfangs sauer reagirender Harn nach kurzer Zeit geröthetes Lackmuspapier bläut und übelriechend wird. Wird eine wässrige Lösung von Harnstoff, in ein an beiden Enden zugeschmolzenes Glasrohr eingeschlossen, im Oelbade über  $100^{\circ}$  erhitzt, so verwandelt er sich langsam in kohlensaures Ammoniak (Pelouze); schneller und vollständig erfolgt, nach Bunsen<sup>1)</sup>, die Zersetzung bei  $220^{\circ}$ — $240^{\circ}$ , und er gründet darauf seine Methode den Harnstoff quantitativ im Harn zu bestimmen, welche von allen die sicherste und bequemste zu seyn scheint.

Verbindungen. Der Harnstoff kann sich mit Basen, Säuren und Salzen verbinden, ohne jedoch deren saure oder basische Eigenschaften zu neutralisiren. Die Verbindungen mit Basen sind noch nicht näher untersucht, man weiß nur, dass aus den Lösungen einiger Metalloxyde, die mit Harnstoff vermischt sind, auf Zusatz von etwas Alkali harnstoffhaltige Niederschläge gefällt werden. Zu Säuren verhält er sich ganz wie eine organische Base, bei seiner Vereinigung mit Sauerstoffsäuren nimmt er die Elemente von 1 Aeq. Wasser, bei der mit Salzbildern 1 Aeq. Wasserstoff auf, welche ohne Zerstörung der Verbindung nicht ausgetrieben werden können. Mit schwächeren Säuren scheint er sich nicht zu verbinden; die Angabe von Cap und Henry, dass er mit Milchsäure, Harnsäure und Hippursäure Salze bilde, haben Lecanu und Pelouze nicht bestätigt gefunden. Die Verbindungen mit Salzen sind von Werther<sup>2)</sup> entdeckt worden, er stellte sie sowohl mit Sauerstoffsalzen wie mit Chlormetallen dar, doch ist die Kraft, mit welcher sie zusammengehalten werden, nur äußerst schwach, und sie scheint nur dann Statt zu haben, wenn das Lösungsvermögen der Salze und des Harnstoffs in Wasser oder Alkohol ziemlich gleich ist. Verbindungen mit dem salpetersauren Salz von Kali, Ammoniak, Baryt, Strontian und Queksilberoxydul hervorzubringen gelang ihm nicht, eben so wenig mit Chlorkalium, Salmiak, Chlorbarium und Chlorstrontium.

Schwefelsaurer Harnstoff wird, nach Cap und Henry, erhalten durch Vermischen einer concentrirten Lösung von 100 Thln. oxalsaurem Harnstoff mit 125 Thln. reinem schwefelsauren Kalk. Nach gelindem Erwärmen wird das 4—5fache Volumen Alkohol zugesetzt und die filtrirte Lösung verdampft, worauf die Verbindung in körnigen oder nadelförmigen Krystallen anschießt.

Salpetersaurer Harnstoff,  $C_2H_4N_2O_2 \cdot HO \cdot NO_3$  (Regnault), scheidet sich beim Vermischen einer Harnstofflösung mit reiner concentrirter Salpetersäure in weißen Schuppen und Prismen ab, die durch Umkrystallisiren in großen glänzenden Blättern erhalten werden. Er verändert sich nicht an der Luft, schmeckt rein sauer und löst sich

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. und Pharm. LXV. S. 375.

<sup>2)</sup> Journ. f. pr. Chem. XXXV. S. 51.

leicht in Wasser und Alkohol. Er kann, nach Fehling, bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden, hält man ihn aber sehr lange bei dieser Temperatur, so verliert er fortwährend am Gewicht, ohne dass dieses zuletzt constant würde. Nach und nach kommt er in Schmelzung und man sieht deutlich Gasblasen entweichen. Schneller geht diese Zersetzung bei 120° vor sich; die entweichenden Gase bestehen aus 1 Maafs Kohlensäure und  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$  Maafs Stickgas, später fast nur aus Kohlensäure. Erhitzt man salpetersauren Harnstoff in einer Retorte auf 152°, so entsteht, nach Wiedemann<sup>1)</sup>, plötzlich eine sehr heftige Gasentwicklung und die entweichenden Gase sind Kohlensäure und Stickoxydul, gemengt mit kohlensaurem Ammoniak. Die Temperatur der in Zersetzung begriffenen Masse steigt dabei bis fast 200°, selbst wenn alles Feuer bei anfangender Gasentwicklung entfernt wird. Ist diese beendet, so besteht der Rückstand hauptsächlich aus salpetersaurem Ammoniak, dem etwas Cyanursäure und Biuret beigemischt sind, die aber bei fortgesetzter Erhitzung ebenfalls verschwinden.

Salzsaurer Harnstoff,  $C_2H_4N_2O_2 \cdot HCl$ , wird erhalten, wenn man über Harnstoff bei 100° so lange trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, als dieses noch absorbiert wird, und das überschüssige Gas durch einen Luftstrom austreibt. Diese Verbindung wurde von Hagen entdeckt und von Krutsch analysirt, sie bildet in der Wärme eine blassgelbe ölähnliche Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer strahlig krystallinischen, weissen, harten Masse erstarrt. An der Luft wird er schnell feucht und zerfliesst zu einer sehr sauer reagirenden Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure abdunstet. Mit Wasser übergossen zerfällt er sogleich in Harnstoff und freie Salzsäure, von siedendem absoluten Alkohol wird er gelöst, ein Theil der Verbindung aber zersetzt sich und beim Erkalten der Lösung scheiden sich einige Krystalle von Salmiak aus.

Oxalsaurer Harnstoff,  $C_2H_4N_2O_2 \cdot HO \cdot C_2O_3 + 2aq.$ , (Marchand), schieft in dünnen langen blätterigen Krystallen an, wenn mäfsig concentrirte Lösungen von Harnstoff und Oxalsäure mit einander vermischt werden. Er löst sich sehr leicht in siedendem Wasser, weniger in kaltem und in Alkohol. Bei 110° verliert er sein Krystallwasser, stärker erhitzt schmilzt er, kommt in's Sieden und zersetzt sich wie reiner Harnstoff. Die Oxalsäure zerfällt dabei in Kohlensäure und Kohlenoxyd. Mit oxalsaurem Alkali scheint der oxalsaurer Harnstoff Doppelsalze zu bilden.

Cyanursaurer Harnstoff,  $C_2H_4N_2O_2 \cdot 2HO \cdot C_6HN_3O_4$ , wurde von Kodweiss entdeckt und von Wiedemann analysirt; er entsteht durch Kochen von Cyanursäure mit einer gesättigten Harnstofflösung, worauf er beim Erkalten in feinen Nadeln anschieft. Er löst sich ziemlich leicht in Alkohol und zerfällt mit Salpetersäure in salpetersauren Harnstoff und Cyanursäure. Auch bei der trocknen Destillation der Harnsäure wird diese Verbindung, gemengt mit andern Körpern, erhalten.

Salpetersaure Salze und Harnstoff. 1) Salpetersaures Silberoxyd und Harnstoff. Beim Vermischen concentrirter kalter oder bis 50° erwärmter wässriger Lösungen von gleichen Aequivalenten Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd scheiden sich, nach

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. LXXIV. S. 67.

Werther, augenblicklich grose glänzende rhombische Prismen mit schiefer Endfläche aus, und wird die noch übrige Lösung neben Schwefelsäure im luftleeren Raume verdunstet, so schiefsen bis auf den letzten Tropfen diese Krystalle an. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel:  $\text{AgO} \cdot \text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Sie lösen sich ohne Zersetzung in kaltem und heißem Wasser und ebenso in Alkohol. Wird aber die wässerige verdünnte Lösung anhaltend gekocht, so wird ein Theil der Verbindung zersetzt, sie trübt sich, und während des Erkaltes schieft cyansaures Silberoxyd in langen prismatischen Krystallen an. Wird die Doppelverbindung erhitzt, so schmilzt sie, es entweichen anfangs ammoniakalische, später saure rothe Dämpfe und beim schnellen Erhitzen zerlegt sie sich unter Feuererscheinung und Detonation, wobei metallisches Silber zurückbleibt. Wird die concentrirte Lösung mit starker Salpetersäure vermischt, so entsteht ein Niederschlag von salpetersaurem Harnstoff, doch kann dieser dadurch nicht vollständig ausgeschieden werden; durch Oxalsäure werden dagegen selbst sehr verdünnte Lösungen zersetzt. Durch Aetznatron entsteht in der Alkoholösung ein gelber harnstoffhaltiger Niederschlag, der beim Kochen schwarz wird.

Werden wässerige Lösungen von 1 Aeq. Harnstoff und 3—4 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd vermischt und im luftleeren Raume verdunstet, so krystallisirt zuerst die vorige Verbindung, dann eine Verbindung von 1 Aeq. Harnstoff mit 2 Aeq. salpetersaurem Silberoxyd und zuletzt reines Silbersalz. Die Verbindung  $2(\text{AgO} \cdot \text{NO}_3) + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$  bildet grose glänzende rhombische Prismen mit grader Endfläche und verhält sich beim Erhitzen, zu Säuren und zu Alkalien ganz wie die frühere.

2) Salpetersaurer Kalk und Harnstoff,  $\text{CaO} \cdot \text{NO}_3 + 3(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)$ , schieft aus den vermischten wässerigen Lösungen beider Körper, wenn sie unter dem Recipienten der Luftpumpe verdunstet werden, in glasglänzenden, an der Luft zerfließenden Krystallen an. Beim Erhitzen verhalten sie sich wie die Silberverbindungen, beim Vermischen der Lösung mit Oxalsäure entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk und oxalsaurem Harnstoff, durch Zusatz von kohlenstoffsaurem Alkali entsteht keine Trübung.

3) Salpetersaure Talkerde und Harnstoff,  $\text{MgO} \cdot \text{NO}_3 + 2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2)$ , erhält man in grosen glänzenden, rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn alkoholische Lösungen von salpetersaurer Magnesia und Harnstoff vermischt und im luftleeren Raume verdunstet werden. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser und ziehen aus der Luft sehr begierig Feuchtigkeit an. Bei  $85^\circ$  schmelzen sie zu einem durchsichtigen Liquidum, welches erst nach längerer Zeit wieder erstarrt; in höherer Temperatur zersetzen sie sich ganz wie die Kalkverbindung. Weder die wässerige noch die alkoholische Lösung wird beim Kochen verändert, durch Salpetersäure lässt sich selbst aus der concentrirten Lösung nicht aller Harnstoff abscheiden, durch Oxalsäure und kohlenstoffsaure Kalilauge entstehen keine Niederschläge.

4) Salpetersaures Natron und Harnstoff,  $\text{NaO} \cdot \text{NO}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{aq.}$ , entsteht beim Vermischen sehr concentrirter, heißer wässriger Lösungen von salpetersaurem Natron und Harnstoff zu gleichen Aequivalenten, und scheidet sich beim Erkalten in langen prismatischen Krystallen aus. Sie verwittern langsam an der Luft,

werden bei 120° wasserfrei und verhalten sich bei stärkerem Erhitzen ganz wie die früheren Verbindungen. Die wässrige Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen, war aber die Verbindung bei 120° getrocknet, so schießt aus der Lösung beim langsamen Verdunsten zuerst salpetersaures Natron, dann Harnstoff an. Durch Salpetersäure und Oxalsäure entstehen keine Niederschläge.

**Chlormetalle und Harnstoff.** 1) Chlornatrium und Harnstoff,  $\text{NaCl} + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{ aq.}$ , krystallisirt in sehr glänzenden rhombischen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn kalt gesättigte Lösungen von gleichen Atomen Chlornatrium und Harnstoff abgedampft werden. Die Krystalle schmelzen bei 60—70° und verlieren schon bei 100° ihr Krystallwasser. Sie zerfließen an der Luft, lösen sich leicht in Wasser und werden durch absoluten Weingeist zersetzt. Aus der concentrirten Lösung wird der Harnstoff durch Salpetersäure und Oxalsäure gefällt.

2) Quecksilberchlorid und Harnstoff,  $2 (\text{Hg Cl}) + \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ . Diese Verbindung bildet sich, wenn Quecksilberchlorid und Harnstoff in siedendem absoluten Weingeist gelöst und vermischt werden, und schießt beim Erkalten in schwach perlmutterglänzenden, plattgedrückten, krummflächigen Krystallen an. Sie sind in kaltem Wasser wenig löslich und werden durch kochendes zersetzt. Auch die Lösung in Alkohol kann nicht ohne Zersetzung abgedampft werden. Sie schmelzen bei 128° und werden bei 130° zersetzt. Aus der erstarrten Masse kann dann durch absoluten Weingeist Sublimat und eine geringe Menge Salmiak ausgezogen werden und es bleibt ein Rückstand, welcher sich im Wesentlichen wie Quecksilberchlorid-Amid verhält. Durch Salpetersäure oder Oxalsäure wird die Lösung der Verbindung nicht gefällt, durch Kali entsteht ein gelber, flockiger Niederschlag.

Str.

**Harnstoff**, quantitative Bestimmung desselben. Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs können zwei Wege eingeschlagen werden, entweder man scheidet ihn aus dem Harn ab und bringt ihn für sich oder in Verbindung mit einer Säure zur Wägung, oder man berechnet seine Menge aus den Zersetzungsproducten, die er mit Säuren oder beim Erhitzen liefert.

Früher war der erstere Weg der allgemein gebräuchliche und es lassen sich auch auf diese Weise ziemlich genaue Resultate erhalten. Nach Lehmann's Versuchen kann selbst aus einer Lösung, die nur zwischen 3 bis 4 Proc. Harnstoff enthält, dieser fast vollständig als salpetersaures Salz abgeschieden werden, wenn die Lösung mit dem doppelten Volumen concentrirter Salpetersäure von 1,322 spec. Gewicht vermischt, bis 0° abgekühlt und einige Zeit der Ruhe überlassen wird.

Da aber der Harn fremde Materien enthält, die bei der Abscheidung des Harnstoffs hindernd einwirken, so kann er auf so einfache Weise nicht daraus abgeschieden werden; in diesem Falle muss vorher ein großer Theil der den Harnstoff begleitenden fremden Stoffe entfernt werden, was am besten auf folgende Weise geschieht:

Eine gewogene Menge frischen Harns wird auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz abgedampft, mit dem vierfachen Volum Alkohol von 93 Proc. vermischt und die weingeistige Lösung, nachdem sie sich vollkommen geklärt hat, abfiltrirt und der Rückstand anhaltend mit Alkohol von derselben Stärke gewaschen. Das Filtrat wird auf etwa  $\frac{1}{3}$  seines

Vol. abgedampft und, vollkommen erkaltet, mit dem  $1\frac{1}{2}$ fachen Vol. farbloser Salpetersäure von mindestens 1,3 spec. Gew. vermischt, worauf man das Gemisch noch eine Zeit lang in kaltem Wasser stehen lässt, dann den salpetersauren Harnstoff auf einem Filter sammelt und zwischen Fließpapier und Ziegelsteinen auspresst. Der erhaltene salpetersaure Harnstoff ist noch gefärbt und enthält außerdem fremde Salze eingemengt. Man nimmt ihn deshalb nach dem Trocknen vom Filter, wäscht dieses mit so viel lauwarmem Wasser aus, dass die erhaltene Flüssigkeit gerade zur Lösung des salpetersauren Harnstoffs hinreicht, fügt sogleich  $\frac{1}{2}$  Vol. concentrirter Salpetersäure hinzu, kühlt dann einige Zeit gut ab, sammelt den salpetersauren Harnstoff auf einem bei  $110^{\circ}$  getrockneten Filter, presst ihn aus wie früher, trocknet wieder bei  $110^{\circ}$  und wägt. Die Formel des salpetersauren Harnstoffs ist  $= C_2H_4N_2O_2 \cdot NO_5 + aq$ ; in 100 Thln. sind demnach 48,78 Proc. reiner Harnstoff enthalten.

Auch durch Oxalsäure kann der Harnstoff auf ähnliche Weise fast vollständig als oxalsaures Salz aus dem Harn abgeschieden werden (s. d. v. Art.), doch gewährt diese Methode keine Vortheile.

Will man den Harnstoff als solchen wägen, so vermischt man die wässrige Lösung des salpetersauren Salzes mit so viel kohlen saurem Kali (oder die Lösung des oxalsauren Harnstoffs mit kohlen saurem Kalk), als zur Abscheidung der Säure erforderlich ist, verdampft bei gelinder Wärme, zieht den Rückstand wiederholt mit kaltem absoluten Alkohol aus, dampft in einem gewogenen Gefäß ab, trocknet bei  $100^{\circ}$  und wägt.

Genauere Resultate werden erhalten, wenn man die Menge des Harnstoffs aus seinen Zersetzungsproducten bestimmt.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt er, unter Aufnahme von 2 At. Wasser geradeauf in Kohlensäure und Ammoniak ( $C_2H_4N_2O_2 + 2HO = 2CO_2 + 2NH_3$ ), die Kohlensäure entweicht und das Ammoniak verbindet sich mit Schwefelsäure und Wasser zu schwefelsaurem Ammoniumoxyd, aus welchem das Ammonium als Platinsalmiak abgeschieden und aus dessen Gewicht (oder aus dem Gewicht des beim Glühen zurückbleibenden Platins) die Menge des Stickstoffs und also auch die des zersetzten Harnstoffs berechnet werden kann. Ragsky und Heintz haben auf diese Zersetzung ihre Bestimmung des Harnstoffs gegründet; sie ist aber mit einem kleinen Fehler behaftet, indem auch ein Theil der Extractivstoffe des Harns zur Bildung von schwefelsaurem Ammoniak Veranlassung giebt, und dieser Fehler wird noch vergrößert, wenn der Harn zugleich Albumin, Blut oder Casein enthält.

Bunsen's Methode gründet sich auf die Eigenschaft des Harnstoffs, sich in wässriger Lösung beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  in kohlen saures Ammoniak zu verwandeln. Er vermischt deshalb den Harn mit einer ammoniakalischen Chlorbariumlösung, erhitzt ihn in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre im Oelbade auf  $210 - 240^{\circ} C.$ , wägt den gebildeten kohlen sauren Baryt und berechnet daraus die Menge des Harnstoffs. Diese Methode ist leicht auszuführen und übertrifft die übrigen an Genauigkeit. Hippursäure und Benzoesäure geben unter diesen Umständen keinen kohlen sauren Baryt und ebensowenig die im Thierkörper allgemein verbreiteten Stoffe. Die Harnsäure erleidet zwar eine ähnliche Zersetzung, doch wird diese schon vor dem Versuch abgeschieden. Die Extractivstoffe des Harns sind ohne wesentlichen Einfluss.

Die bei den erwähnten Methoden nöthigen Vorsichtsmaafsregeln sind folgende:

a. Bestimmung des Harnstoffs durch Zersetzung mit Schwefelsäure. Man füllt ein Glas, das etwa 25 Grm. Wasser fasst, mit Harn, bestreicht den Rand desselben mit Talg, um das Herablaufen der Flüssigkeit beim Ausgiefsen zu verhindern, bedeckt es mit einem Deckglase und bestimmt sein Gewicht. Man giefst darauf 6—8 Grm. des Harns in ein Becherglas, wägt das zugedeckte Gläschen von Neuem, giefst den Inhalt in ein zweites Becherglas und wägt wieder.

Man erfährt auf diese Weise genau das Gewicht der beiden Quantitäten des Harns. Die kleinere Menge wird zur Abscheidung der Harnsäure mit etwas Salzsäure vermischt, 24 Stunden lang an einen kühlen Ort gestellt, filtrirt, mit etwa  $\frac{1}{2}$  Vol. Schwefelsäure vermischt und über einer kleinen Spiritusflamme abgedampft, bis die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Harnstoff beginnt, was durch die anfangende Kohlensäure-Entwicklung erkannt wird. Das Gefäß wird dann mit einem Uhrglase bedeckt und auf dieselbe Weise zu erhitzen fortgeföhren, bis die Gasentwicklung beendet ist. Das Uhrglas wird darauf mit etwas Wasser abgespült, der Inhalt des Gefäßes auf ein kleines Filter gebracht und das Filtrat in einer kleinen Porcellanschale abgedampft, bis fast alles Wasser verdunstet ist. Man setzt darauf etwa 20 Tropfen Salzsäure, eine hinreichende Menge Platinchlorid und eine Mischung von 1 Th. Aether und 4 Th. Alkohol hinzu und mischt alles gut durcheinander. Ist die Flüssigkeit, nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, farblos oder nur schwach gelb gefärbt, so muss noch etwas Platinchlorid hinzugefügt werden. Nach 8—10 Stunden wird der Niederschlag abfiltrirt, mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen, getrocknet und sammt dem Filter geglöhrt. Der Inhalt des Tiegels wird wiederholt mit kochender verdünnter Salzsäure ausgezogen, bis das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand mehr hinterlässt, darauf das Filter nebst Inhalt verbrannt, geglöhrt und gewogen. Nach Abzug der Filterasche erhält man auf diese Weise die Menge des Platins, welche der Menge des Kalis, Ammoniaks und Harnstoffs im Harn entspricht.

Die zweite gröfsere Quantität des Harns wird sogleich mit Platinchlorid und dem vierfachen Volum absoluten Alkohols und Aethers vermischt, der entstandene Niederschlag nach 8—10 Stunden abfiltrirt, getrocknet, geglöhrt, wie vorhin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und gewogen. Das Gewicht des Platins entspricht dem Kali- und Ammoniakgehalt des Harns. Die Differenz der auf 100 Th. Harn berechneten, nach den beiden Versuchen gefundenen Platinmengen giebt diejenige Menge Platin an, die der in 100 Thln. Harn enthaltenen Quantität Harnstoff entspricht, und da für 1 At. Harnstoff 2 At. Platin erhalten werden, so entsprechen 100 Th. Platin 30,44 Th. reinem Harnstoff.

b. Bestimmung des Harnstoffs nach Bunsen's Methode. Man wägt in einer Digerirflasche etwa 30—40 Grm. Harn ab, giefst 8—10 Grm. einer möglichst concentrirten Chlorbariumlösung, die mit etwas Ammoniak vermischt ist, hinzu, verkorkt die Flasche, schüttelt, filtrirt, nachdem sich der entstandene Niederschlag abgesetzt hat, durch ein gewogenes, nicht benetztes Filter und lässt durch einen langhalsigen, unten zu einer Spitze ausgezogenen Glastrichter 25—30 Grm. davon in eine starke, unten zugeschmolzene, gewogene Glasröhre fliefsen, welche gegen 3 Grm. festes, chemisch reines Chlorbarium enthält und

deren Wände oberhalb des Niveaus der eingefüllten Flüssigkeit man sorgfältig vor Benetzung bewahrt. Die Röhre wird dann von Neuem gewogen und dadurch das Gewicht der zum Versuche dienenden Flüssigkeit erfahren, darauf 1—1½ Zoll oberhalb der Flüssigkeit vor einer Glasbläserlampe zugeschmolzen und in einem Oelbade 3—4 Stunden lang auf 220—240° erhitzt. Nach dem Erkalten schneidet man die Glasröhre durch einen Feilschnitt ein und sprengt sie mittelst der Sprengkohle ab, bringt die ausgeschiedenen Krystalle von kohlensaurem Baryt auf ein Filter, wäscht sie mit kohlensäurefreiem Wasser und bestimmt ihr Gewicht.— Der auf einem gewogenen Filter gesammelte Barytniederschlag, welcher beim Vermischen des Harns mit der ammoniakalischen Chlorbariumlösung entstanden war, wird ebenfalls vollständig mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

Bezeichnet man die angewandte Harnmenge mit A, das Gewicht der angewandten Chlorbariumlösung mit B und den abgeschiedenen Niederschlag mit b, so beträgt das Gesamtgewicht der Flüssigkeit, von welcher man etwa 25—30 Grm. zum Versuch anwandte  $A + B - b$ , d. h. das Gewicht des Harns plus dem der Chlorbariumlösung minus dem Gewicht des Niederschlags.

Das Gewicht des kohlensauren Baryts, welchen die ganze Harnmenge gegeben haben würde (x), erfährt man demnach durch folgende Gleichung, in der das Gewicht der zum Versuch angewandten Flüssigkeit mit C, des erhaltenen kohlensauren Baryts mit c bezeichnet werden möge:

$$C : c = (A + B - b) : x,$$

oder setzt man für diese Buchstaben bestimmte Werthe:  $A = 30$ ,  $B = 10$ ,  $b = 0,7$ ,  $C = 20$  und  $c = 2$  Grm. so hat man:

$$20 : 2 = (30 + 10 - 0,7) : x (= 3,144)$$

30 Grm. Harn lieferten also 3,144 Grm. kohlensauren Baryt und demnach würden 100 Grm. desselben 10,48 Grm. kohlensauren Baryt gegeben haben, denn

$$30 : 3,144 = 100 : 10,48$$

und da endlich aus 1 At. Harnstoff 2 At. kohlensaurer Baryt entstehen, 1 Gewichtstheil des letzteren also 0,4041 Th. Harnstoff entspricht, so entsprechen 10,48 Th. 3,187 Th. Harnstoff:

$$1 : 0,3041 = 10,48 : 3,187.$$

Der untersuchte Harn würde demnach 3,187 Proc. Harnstoff enthalten haben.

Eine dritte Methode, den Harnstoff aus seinen Zersetzungsproducten zu bestimmen, ist von Millon<sup>1)</sup> in Vorschlag gebracht. Er vermischt den Harn mit salpetrigsaurem Quecksilberoxydul, welches vorher in Salpetersäure gelöst ist, fängt die, durch gegenseitige Zersetzung des Harnstoffs und der salpetrigen Säure entstehende Kohlensäure in einem Kalioröhre auf, und berechnet aus ihrem Gewichte die Menge des Harnstoffs. Diese Methode zeichnet sich durch große Einfachheit aus, sie giebt aber, nach Versuchen, welche zu ihrer Prüfung angestellt wurden, kein genügendes Resultat. Str.

<sup>1)</sup> Compt. rend. XXVI. 119.



## Harnzucker s. Traubenzucker.

**Harringtonit.** Ein zeolithartiges Mineral von Portrush in Irland, welchem nach Thomson's Analyse die Formel  $3RO \cdot 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 \cdot SiO_3) + 6HO$  zukommt. RO ist in derselben = 10,68 Kalkerde und 5,56 Natron. In dieser Beschaffenheit des Gliedes RO scheint der einzige chemische Unterschied zwischen dem Harringtonit und dem Brevicit (einem zeolithartigen Mineral von Brevig in Norwegen) zu bestehen, bei welchem nach Söndén's Analyse  $RO = 10,32$  Natron, 6,88 Kalkerde und 0,21 Talkerde ist. Th. S.

## Hartharze s. Harze.

## Hartin und

## Hartit s. Harze, fossile.

**Hartmanganerz.** Das natürlich vorkommende Manganoxyd,  $Mn_2O_3$ , erhielt diesen Namen wegen seiner bedeutenden Härte, durch welche es sich vor anderen Manganerzen auszeichnet. Der gewöhnlichere Name desselben ist Braunit (s. d.). Th. S.

**Hartriegelöl.** Aus den Kernen von *Cornus sanguinea* werden ungefähr 17 Proc. fettes, nicht trocknendes, hellgrünes, dickes, nicht unangenehm schmeckendes, wenig riechendes Oel gewonnen. Es brennt schön, dem Olivenöl wenig nachstehend, ohne Ruß und Geruch. In Trient wird es häufig benutzt. V.

**Harze, Resinae.** Die Harze gehören zu den allgemeinsten näheren Bestandtheilen des Pflanzenreiches; sie finden sich, wie die ätherischen Oele, und meist auch in Verbindung mit diesen, in den verschiedensten Pflanzentheilen, und werden nicht selten durch Drüsen und andere Excretionsorgane, als nicht weiter tauglich zur Ernährung der Pflanzen, ausgeschieden. Bisweilen lagern sie sich auch in einzelnen Zellen oder in Höhlungen im Zellgewebe ab oder quellen aus sehr harzreichen Pflanzen aus zufälligen oder absichtlich gemachten Verletzungen hervor.

Diese hervorgequollenen Massen sind nie reine Harze, sie sind, wie bei den Pinus-, Abies- und Copaifera-Arten, Auflösungen von Harzen in ätherischen Oelen und werden in diesem Falle mit dem Namen Balsame belegt, oder sie sind mit Gummi, Schleim und anderen Pflanzenstoffen gemengt und heißen dann Gummi- oder Schleimharze. Diese letzteren entstehen durch Eintrocknen des s. g. Milchsaftes, welcher nicht selten in krautartigen Gewächsen angetroffen wird.

Die Balsame sind anfangs dickflüssig, bleiben sie aber längere Zeit mit der Luft in Berührung, so nehmen sie durch Verdunstung oder Oxydation des beigemischten ätherischen Oels bald an Consistenz zu und gehen allmählig in festere Harzmassen über. Sind diese bei gewöhnlicher Temperatur hart und spröde, so heißen sie Hartharze, bleiben sie knetbar, was gewöhnlich von zurückgehaltenem ätherischen Oel oder Wasser herrührt, so werden sie Weichharze genannt.

Um die Balsame und Weichharze von ätherischem Oel zu befreien, unterwirft man sie am zweckmäßigsten mit Wasser einer Destillation, wobei sich das Oel mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, während das Harz zurückbleibt. Aus Gummi- und Schleimharzen, so wie aus Pflan-

zentheilen, welche mit Harzen imprägnirt sind, lassen sie sich mit Alkohol ausziehen; die Lösung wird dann mit Wasser vermischt, und nachdem der Alkohol abdestillirt worden, wird das ausgeschiedene Harz gesammelt und durch gelindes Erhitzen auf dem Wasserbade von anhängendem Wasser befreit.

Auch im Mineralreiche werden Körper angetroffen, deren Eigenschaften ganz mit denen der Pflanzenharze übereinstimmen; sie verdanken ihren Ursprung offenbar einer untergegangenen Pflanzenwelt und werden deshalb mit dem Namen fossile Harze bezeichnet.

Als generische Kennzeichen der Harze betrachtet man ihre Unlöslichkeit in Wasser, ihre Löslichkeit in Alkohol, ihre Schmelzbarkeit in gelinder Wärme und ihre Zersetzbarkeit in höherer Temperatur, wobei sie einen kohligten Rückstand hinterlassen. In Bezug auf ihre Löslichkeit in Alkohol weichen sie aber in hohem Grade von einander ab, einige lösen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit großer Leichtigkeit, andere nur bei Siedhitze und andere werden selbst von siedendem Alkohol kaum angegriffen. Die in kaltem Alkohol unlöslichen Harze nannte Bonastre *Sousresines* (Unterharze, Halbharze). Auch in Aether, in ätherischen und fetten Oelen und in Schwefelkohlenstoff sind viele Harze löslich. Sie sind alle Nichtleiter der Elektrizität und werden durch Reiben negativ elektrisch.

Die natürlich vorkommenden Harze sind immer Gemenge von verschiedenen einfachen Harzen, sie sind nie krystallinisch, gewöhnlich durch fremde Materien gelb oder braun gefärbt und haben durch diese Verunreinigungen oft Geruch und Geschmack. Ueber ihre Zusammensetzung ist vorzüglich von *Unverdorben* mehr Licht verbreitet worden. Er wies nach, dass sie sich schon durch verschiedene Lösungsmittel, durch kalten und siedenden Weingeist, Aether, Terpentinöl oder Petroleum in einfache Harze zerlegen lassen, und dass in den Fällen, wo zusammen-vorkommende Harze in ihrer Löslichkeit nicht sehr von einander abweichen, ihre Verbindungen mit Basen zu ihrer Trennung benutzt werden können. Dieser Weg wird auch noch jetzt zur Zerlegung natürlicher Harzgemenge eingeschlagen, wobei hauptsächlich das Bleioxydhydrat, neutrales und basisches essigsäures Bleioxyd und essigsäures Kupferoxyd Anwendung finden.

Die aus einem natürlichen Harzgemenge abgeschiedenen einfachen Harze sind im vollkommen reinen Zustande farblos, geruchlos und geschmacklos, und mehrere können aus der weingeistigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Bei mittlerer Temperatur sind sie gewöhnlich hart und habendann einen glänzenden muschlichen Bruch, bei der Siedhitze des Wassers erweichen sie und werden zähe und klebend. Ihr specif. Gew. variirt zwischen 0,92—1,2. Sie verbrennen mit stark leuchtender rufsender Flamme und liefern bei der trockenen Destillation etwas sauer reagirendes Wasser, flüssige Kohlenwasserstoffe, Kohlensäure und brennbare Gase, wobei eine geringe Quantität einer porösen glänzenden Kohle zurückbleibt. In kalter concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich ohne Zersetzung und können durch Wasser wieder gefällt werden; von heisser Schwefelsäure werden sie zerstört. Salpetersäure wirkt sehr heftig darauf ein, es entstehen, je nach der ungleich lange fortgesetzten Einwirkung, verschiedene Producte und als Endproduct wird gewöhnlich Oxalsäure erhalten. Von concentrirter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure werden sie in

geringer Menge gelöst und können durch Wasser wieder abgeschieden werden.

Durch ihr Verhalten zu Basen zerfallen die Harze in zwei große Gruppen, in solche, welche deutlich saure Eigenschaften besitzen, in weingeistiger Lösung das Lackmuspapier röthen und mit Salzbasen salzähnliche Verbindungen bilden, und in solche, welche nicht auf Lackmuspapier reagieren und sich nicht mit basischen Oxyden vereinigen können. Die ersteren besitzen ganz die Eigenschaft von wirklichen Säuren, man hat deshalb auch einige derselben als solche bezeichnet, so z. B. die beiden Harze, in welche sich das gemeine Fichtenharz zerlegen lässt, Piminsäure, das in Alkohol lösliche Harz von *Pinus maritima*, Pimarsäure, das in Steinöl lösliche Copaivaharz, Copaivasäure etc.

Unverdorben theilte die Harze in Bezug auf ihr Verhalten zu basischen Körpern in vier Klassen, die drei ersten umfassen die sauren, die vierte die indifferenten Harze. Er unterschied: 1. Stark elektronegative Harze. Diese röthen in weingeistiger Lösung das Lackmuspapier, lösen sich leicht in Ammoniak, und die Lösung kann verdunstet werden, ohne ihr Ammoniak gänzlich zu verlieren. 2. Mittelmäßig elektronegative Harze. In diese Klasse gehört die bei weitem größte Anzahl derselben. Ihre weingeistigen Lösungen röthen ebenfalls das Lackmuspapier, sie lösen sich in Ammoniak, aber schon nach viertelstündigem raschen Kochen haben sie ihr Ammoniak gänzlich verloren und fallen aus der Lösung nieder. Sie treiben in der Wärme die Kohlensäure aus dem kohlen-sauren Natron, und ihre weingeistige Lösung wird durch essig-saures Kupferoxyd gefällt. 3. Schwach elektronegative Harze. Sie röthen in weingeistiger Lösung nur beim Erwärmen das Lackmuspapier, sie lösen sich weder in Ammoniak noch in kohlen-saurem Natron, doch werden sie von kaustischem Kali und Natron gelöst. Die weingeistige Lösung wird nicht durch essig-saures Kupferoxyd aber wohl durch essig-saures Bleioxyd gefällt. 4. Indifferente Harze röthen weder das Lackmuspapier, noch verbinden sie sich mit kaustischen Alkalien.

Die Verbindungen der Harze mit Basen werden Resinate genannt. Die Resinate der Alkalien, die Harzseifen, sind in Wasser löslich und die Lösungen schäumen wie Seifenwasser; sie unterscheiden sich aber von den Seifen der fetten Säuren dadurch, dass ihre Lösungen im concentrirten Zustande keinen Seifenleim bilden, und dass sie sich nicht durch Kochsalz daraus abscheiden lassen. Die Verbindungen mit alkalischen Erden sind gewöhnlich schwerlöslich, und die mit eigentlichen Erden und Metalloxyden unlöslich in Wasser, oft aber löslich in Alkohol, Aether oder ätherischen Oelen.

Werden die Harze aus ihren Verbindungen mit Basen durch eine Säure abgeschieden, so nehmen sie Wasser auf, welches die Stelle der Base vertritt und bei 100° noch nicht ausgetrieben werden kann. Diese Hydrate der Harze sind gewöhnlich etwas löslich in Wasser und nehmen an der Luft leicht Sauerstoff auf, wodurch sie in elektro-negativere Harze übergehen.

Auch mit ätherischen Oelen scheinen einige saure Harze eigenthümliche, den gepaarten Säuren ähnliche Verbindungen bilden zu können, so verbindet sich der venetianische Terpentin und der Copaivabalsam mit Basen ohne Abscheidung von ätherischem Oel, und auf Zusatz einer Säure scheiden sich diese Balsame unverändert wieder ab.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Harze und der zugleich

mit ihnen vorkommenden ätherischen Oele, so bemerkt man leicht, dass ein gewisser Zusammenhang zwischen ihnen stattfindet, und werden andererseits ätherische Oele der Einwirkung der Luft ausgesetzt, so nehmen sie Sauerstoff auf, werden dickflüssiger und gehen zuletzt in harzähnliche Körper über. Man hat deshalb angenommen, dass alle Harze aus vorher gebildetem ätherischen Oel entstanden sind, doch muss dabei bemerkt werden, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, irgend ein natürlich vorkommendes Harz auf künstlichem Wege aus einem ätherischen Oel hervorzubringen; es scheint deshalb zu ihrer Bildung die Mitwirkung des lebenden Pflanzenorganismus durchaus nothwendig zu seyn. Die Harzbildung kann aber nicht in einer einfachen Oxydation der ätherischen Oele bestehen, vielmehr scheint damit immer eine Wasserbildung auf Kosten von ein oder mehreren Aeq. Wasserstoff des Oels verbunden zu seyn. Die Sylvinsäure z. B., ein mit dem Terpentinöl in den Pinus-Arten gemeinschaftlich vorkommendes Harz, besteht aus  $C_{40}H_{30}O_4$ , und man kann sie aus 2 At. Terpentinöl ( $C_{40}H_{32}$ ) entstanden betrachten durch Aufnahme von 6 At. Sauerstoff und Verlust von 2 At. Wasser.

Heldt<sup>1)</sup> hat folgende Gesetze der Harzbildung aufgestellt:

I. Eine Reihe von Harzen entsteht, indem aus der Zusammensetzung der zugehörigen ätherischen Oele eine gewisse Anzahl von Wasserstoff-Aequivalenten in Form von Wasser abgeschieden und ersetzt wird durch eine, dem ausgeschiedenen Wasserstoff aequivalente Menge von Sauerstoff. — Die auf diese Weise gebildeten Harze nennt Heldt Verwesungsproducte der ätherischen Oele; sie sind auf gleiche Weise entstanden wie die Essigsäure aus Alkohol, oder wie die Benzoesäure aus Bittermandelöl. Heldt rechnet hierher auch das Anemonin, Eugenin, Santonin und ähnliche Körper, deren Eigenschaften aber nicht mit denen übereinstimmen, welche man bis jetzt als charakteristisch für die Harze angesehen hat.

II. Eine zweite Klasse von Harzen entsteht nach dem Gesetz I. unter gleichzeitiger Aufnahme der Elemente des Wassers in das Verwesungsproduct des ätherischen Oels. Die hierher gehörenden Harze sind meist indifferent und sowohl in Alkohol wie in Aether löslich.

III. Die dritte Klasse der Harze entsteht ebenfalls nach dem Gesetz I. unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff in das Verwesungsproduct des Oels; sie sind demnach reine Oxyde dieses Verwesungsproducts. — Der größte Theil der hierher gehörenden Harze verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser, und zwar scheint die Verwandtschaft zu basischen Oxyden um so größer zu seyn, je mehr Sauerstoff sie enthalten. Mit dem Sauerstoff-Gehalt steigt zugleich ihre Löslichkeit in Alkohol und Aether.

IV. Die zur vierten Klasse gehörenden Harze entstehen nach dem Gesetz III. unter gleichzeitiger Aufnahme von Wasser in das Oxydationsproduct. Sie verbinden sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser.

V. Eine fünfte Klasse von Harzen entsteht endlich durch Aufnahme von Wasser in die Zusammensetzung der ätherischen Oele.

Diese Gesetze erscheinen jedoch durch die Beispiele, welche Heldt dafür angeführt hat, noch nicht hinreichend unterstützt; erst

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXIII. 48.

durch neue sorgfältig ausgeführte Analysen von Harzen und der zugleich mit ihnen vorkommenden ätherischen Oele, vorzüglich aber durch Analysen von Harzen, die auf künstlichem Wege aus ätherischen Oelen hervorgebracht sind, kann über ihre Gültigkeit entschieden werden.

Man hat einigen einfachen Harzen besondere Namen gegeben, wofür schon einige Beispiele angeführt sind; wollte man aber jedem einfachen Harze, welches aus einem natürlichen Gemenge abgeschieden werden kann, einen besonderen Namen beilegen, so würde dadurch die Uebersicht über diese Körper außerordentlich erschwert werden. Die Zahl der natürlich vorkommenden Harze ist schon sehr groß, und es sind unter diesen einige bekannt, die in fünf und mehr einfache zerlegt werden können. Um diese zusammenzuhalten ist es nothwendig, mit dem Namen zugleich an die Stammharze zu erinnern, und Unverdorben hat deshalb für die einfachen Harze die Namen der Gemenge beibehalten und sie nur durch vorgesetzte Buchstaben von einander unterschieden. Er wählte dazu die Buchstaben des römischen Alphabets, und diese Bezeichnungsweise ist auch ziemlich allgemein in Anwendung gebracht, nur mit der von Berzelius vorgeschlagenen Abänderung, statt des römischen das griechische Alphabet anzuwenden. Die Buchstaben dieses Letzteren bieten nämlich gewisse Vortheile, sie sind bestimmte Namen, die in allen Sprachen geschrieben werden können, und man kann sich ihrer also bedienen, ohne sie mit Buchstaben zu verwechseln, die zur Bezeichnung von Unterabtheilungen etc. gebraucht werden. Man schreibt demnach Alphaharz, Betaharz, Gammaharz etc. des Copals, der Benzoe, des Gummilacks etc. und wählt für die elektro-negativsten Harze die ersten Buchstaben des Alphabets. *Str.*

Harze, fossile, Erdharze heißen gewisse fossile Substanzen, die hauptsächlich in Braunkohlen- und Torflagern vorkommen, und von denen viele in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung mit den Harzen unserer noch jetzt lebenden Pflanzen so nahe übereinstimmen, dass ihre Abstammung von einer vorweltlichen Vegetation nicht bezweifelt werden kann.

Gleichwie aber die Pflanzen, von denen sie abstammen, bereits eine Umwandlung erlitten haben, so sind auch diese Harze oft schon theilweise oder ganz zersetzt, und es kommen deshalb mit wirklichen fossilen Harzen auch solche Substanzen vor, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, die also ihrer Natur nach eigentlich nicht hierher gerechnet werden dürfen. Gewöhnlich hat man aber in dieser Beziehung keinen ganz strengen Unterschied gemacht, und dieses ist insofern zu entschuldigen, weil die Zusammensetzung vieler der hierher gehörenden Harze noch nicht mit einiger Sicherheit bekannt ist. Oft lässt es sich nicht verkennen, dass nur Gemenge von Harzen oder Kohlenwasserstoffen analysirt sind, und eine übersichtliche Zusammenstellung dieser fossilen Substanzen, ohne Rücksicht auf ihre Zusammensetzung, dürfte deshalb auch hier als zweckmäfsig erscheinen, indem dadurch ein Mittel zu ihrer leichteren Vergleichung gegeben wird.

Asphalt, Bernstein und Guyaquillit sind schon früher abgehandelt worden, die übrigen sollen hier in alphabetischer Ordnung auf einander folgen.

Berengelit soll in der Provinz St. Juan de Berengela, ungefähr 100 Meilen von Arica in Amerika in großer Menge vorkommen.

Er wurde von Johnston <sup>1)</sup> untersucht. Formel:  $C_{40} H_{30} O_7$ . Er hat eine dunkelbraune, in's Grünliche fallende Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur hart, harzglänzend und hat einen muschligen Bruch. Geruch eigenthümlich unangenehm, beim Schmelzen aber angenehm werdend. Er löst sich leicht in Alkohol und Aether, ebenfalls in verdünnter heißer Kalilauge. Die weingeistige Lösung wird durch Ammoniak milchig getrübt.

Branchit <sup>2)</sup> bildet mit Chalcedon und Eisenkies kleine Adern in Braunkohle bei Monte Vaso in Toscana. Er ist hart, durchsichtig, farblos, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos. Spec. Gew. 1,0. Er schmilzt bei 75° C. und erstarrt amorph. Er verbrennt ohne Rückstand und krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in zarten Blättchen.

Elaterit (elastisches Erdpech, schwarzes Erdharz) kommt besonders ausgezeichnet zu Castleton in Derbyshire auf Bleiglanz-Gängen im Bergkalk mit Kalkspath und Flussspath vor, ferner zu Montrelais unweit Nantes in Frankreich im Kohlensandsteine, und zu Woodbury in Connecticut in einem bituminösen Kalksteine. Er ist sehr weich, elastisch wie Kautschuk, zuweilen etwas klebend, bräunlich bis schwarz von Farbe und bituminös riechend. Spec. Gew. 0,8—1,23. Er schmilzt leicht und verbrennt mit rufsender Flamme, wobei etwas Asche zurückbleibt. In Alkohol sehr wenig löslich. Der Hauptmasse nach besteht der Elaterit wahrscheinlich aus einem Kohlenwasserstoff, welcher dieselbe Zusammensetzung wie der Ozokerit (CH) hat.

Fichtelit findet sich zwischen den Jahresringen von Fichtenstämmen in einem Torflager bei Redwitz in der Nähe des Fichtelgebirges. Zusammensetzung:  $C_4 H_3$ . Der von Bromeis <sup>3)</sup> untersuchte Fichtelit krystallisirt in platten prismatischen Nadeln. Er ist farblos, durchsichtig, perlmutterglänzend, fettig anzufühlen, geruch- und geschmacklos. Er ist leichter als Wasser, schmilzt bei 46° C. und erstarrt nach einiger Zeit krystallinisch. In höherer Temperatur verflüchtigt er sich ohne Rückstand und das ölförmige Destillat erstarrt nach längerer Zeit wieder krystallinisch. Sein Dampf hat einen nicht unangenehmen aromatischen Geruch und brennt mit hell leuchtender Flamme. Er ist wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, leicht löslich in Aether, und diese Lösung wird durch Alkohol getrübt.

In demselben Torflager fand Schrötter <sup>4)</sup> eine andere Substanz, die schon bei 39° C. schmolz, aber selbst bei 100° noch nicht vollständig in Fluss war. Um sich mehr davon zu verschaffen, extrahirte er das Holz, welches ganz davon durchdrungen war, mit Aether, worauf sich beim Verdunsten desselben weißse nadelförmige Krystalle absetzten, die von dem noch gelösten Theile getrennt wurden. Dieser letztere bildete ein braunes ölförmiges Liquidum, welches sich nach dem vollständigen Verdunsten des Aethers in zwei Theile trennte, in ein sich absetzendes röthlichbraunes, schmieriges Harz, welches nicht weiter untersucht wurde, und in ein lichtgelbes Oel, welches durch Abgießen vom Harz getrennt werden konnte. Es hatte einen angenehmen, der Benzoe ähnlichen Geruch, löste sich wenig in Alkohol, aber leicht in

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XVII, 110, XXVI, 146.

<sup>2)</sup> v. Leonh. und Bronn's N. Jahrb. 1842. 439.

<sup>3)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. XXXVII, 304.

<sup>4)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 55.

Aether. Es hat dieselbe Zusammensetzung wie der von Bromeis analysirte Fichtelit und ist deshalb von Schrötter flüssiger Fichtelit genannt worden.

Die aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystalle hatten nicht die Zusammensetzung des Fichtelits. Nachdem sie einige Mal umkrystallisirt waren, lag ihr Schmelzpunkt zwischen 145—160° und die Analyse führte zu der Formel  $C_{23}H_{19}O_2$  (s. Xyloretin, S. 829).

Sowohl der flüssige wie der feste Fichtelit scheint durch Einwirkung von Hitze aus Könit (s. diesen, S. 826) entstanden zu seyn.

Fossiles Wachs von Truskawietz. In Lagern von bituminösem Sandstein und Thon zu Truskawietz in Galizien kommt in einer Tiefe von 2—3 Metern eine fossile Substanz vor, die von Walter <sup>1)</sup> untersucht und als fossiles Wachs beschrieben wurde. Es hat eine bräunlich schwarze Farbe, einen durchdringenden bituminösen Geruch und ist sowohl in Alkohol wie in Aether löslich. Es schmilzt bei 59° C. und giebt bei der Destillation, welche etwas über 300° beginnt, ein empyreumatisches Oel und einen krystallisirenden, dem Paraffin ähnlichen und damit gleich zusammengesetzten Körper.

Hartin findet sich in einem Braunkohlenlager bei Hart in Niederösterreich, vorzüglich in Querbrüchen der Kohle ausgesondert. Er ist weiß, geruch- und geschmacklos, ganz unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol und Aether, löslich in Naphtha, aus deren heifs gesättigter Lösung er in langen nadelförmigen Krystallen anschieft. Spec. Gew. 1,115 bei 0° C. Er ist sehr spröde und lässt sich zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben; erweicht bei 200° und schmilzt bei 210° zu einer klaren, etwas gelblichen ölarartigen Flüssigkeit, wobei er jedoch schon theilweise zersetzt wird. Bei der trockenen Destillation, die bei 260° beginnt, erhält man eine ölförmige Flüssigkeit, etwas sauer reagirendes Wasser, Kohlenoxyd und ölbildendes Gas. Das ölförmige Destillat besteht aus einem bräunlichen übelriechenden Theer und einem weissen krystallisirenden Körper, die sich beide in Aether lösen. An der Luft verbrennt der Hartin mit leuchtender, stark rufsender Flamme; von kalter Schwefelsäure wird er nicht zersetzt. Zusammensetzung nach Schrötter <sup>2)</sup>:  $C_{20}H_{17}O_2$ .

Hartit kommt in einer Kohlengrube zu Oberhart vor, in demselben Braunkohlenlager, in welchem auch der Hartin gefunden wird. Er bildet mehr oder weniger dicke wallrathähnliche Massen, die hauptsächlich die Quersprünge des bituminösen Holzes ausfüllen. Er ist weiß, spröde, fettartig glänzend. Spec. Gew. 1,046. Schmilzt bei 74° C. und erstarrt sogleich beim Erkalten; bei stärkerer Erhitzung lässt er sich größtentheils unverändert überdestilliren. Er löst sich leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol. Beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man ihn in sehr zarten seideglänzenden Krystallen. Von heifser concentrirter Schwefelsäure wird er unter Entwicklung von schwefliger Säure zerstört. Nach Schrötter's <sup>3)</sup> Analyse besteht er aus  $C_6H_5$ .

Harz von Giron bei Bucaramanga in Südamerika. Es kommt

<sup>1)</sup> Journ. für prak. Chem. XXII. 181.

<sup>2)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 45.

<sup>3)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 37 u. LIV. 261.

in beträchtlicher Menge und oft in sehr großen Stücken vor, die sowohl im Aeußern wie in den Eigenschaften dem Bernsteine gleichen; bei der trockenen Destillation giebt es aber keine Bernsteinsäure. Es ist blassgelb und durchscheinend, schwerer als Wasser, schmilzt leicht und brennt mit wenig rausender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. In Alkohol ist es unlöslich, in Aether schwillt es auf und wird undurchsichtig. Boussingault <sup>1)</sup> fand es in 100 Th. aus 82,7 Kohlenstoff, 10,8 Wasserstoff und 6,5 Sauerstoff bestehend.

Harz von Settling Stones. Es kommt mit Kalkspath, Braunspath und Spatheisenstein auf alten Halden einer Bleigrube in Northumberland vor, die unter dem Namen Settling Stones bekannt sind, und bildet harte, getropfte Massen von blassgelber bis dunkelrother Farbe. Spec. Gew. 1,16 — 1,54. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 204,5° C. und verbrennt mit Flamme, wobei es etwa 3 Proc. Asche hinterlässt. Nach Johnston <sup>2)</sup> ist die Zusammensetzung sehr ähnlich der des Fichtelits, von dem es sich aber durch den bei weitem höheren Schmelzpunkt unterscheidet.

Harze der Harter Kohle. Die Kohle, auf welcher sich der Hartin und Hartit finden, ist innig von Harzen durchdrungen, welche sich mit Aether ausziehen lassen, und die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als dunkelschwarzbraune, dem Asphalt ähnliche Masse zurückbleiben. Diese lässt sich durch Alkohol in zwei Harze zerlegen. Das in Alkohol lösliche Harz nennt Schrötter <sup>3)</sup> Alphaharz, es erweicht bei 100° und schmilzt bei 120°, ohne dünnflüssig zu werden. Zusammensetzung:  $C_{42}H_{29}O_5$ . Es verbindet sich mit Basen. Formel der Bleiverbindung:  $3PbO + 4(C_{42}H_{29}O_5)$ . — Das Betaharz ist in Alkohol unlöslich, erweicht bei 205° und bläht sich bei 210 — 215° auf, wobei seine Zersetzung beginnt. Zusammensetzung:  $C_{32}H_{21}O_5$ .

Harze des Torfes. Aus dichtem friesischen Torf, welcher in tiefliegenden Gegenden vorkommt, konnte Mulder <sup>4)</sup> mit siedendem Alkohol drei Harze ausziehen, von denen sich das eine (Gammaharz) beim Erkalten ausschied, ein zweites konnte aus der erkalteten weingeistigen Lösung durch essigsäures Bleioxyd gefällt werden (Alphaharz), und das gelöst bleibende schied sich auf Zusatz von Wasser ab (Betaharz). Der mit kochendem Alkohol extrahirte Torf enthielt noch ein viertes Harz (Deltaharz), welches durch Steinöl ausgezogen werden konnte.

Das Alphaharz allein besitzt saure Eigenschaften. Seine Bleiverbindung ist schwarz, glänzend und brüchig, hat weder Geruch noch Geschmack und brennt mit Flamme. Nur diese Bleiverbindung konnte untersucht werden, da sie durch schwächere Säuren nicht zerlegbar war, durch stärkere Säuren aber auch das Harz eine Veränderung erlitt. Formel der Bleiverbindung:  $PbO \cdot C_{50}H_{40}O_9$ .

Das Betaharz schmilzt bei 52° und zersetzt sich bei 250°. Es hat eine grünliche Farbe, haftet an den Fingern, ist leichter als Wasser und löst sich in kaltem Alkohol und Aether. Es verbindet sich mit Bleioxyd, ist aber in schwacher Kalilauge unlöslich. Von concentrirter Salpetersäure wird es nur sehr schwierig zersetzt, in erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön rother Farbe und

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XXVIII, 380.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. XVII, 108.

<sup>3)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIX, 51.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. XVII, 444.



scheidet sich auf Zusatz von Wasser in grauen Flocken wieder aus. Es brennt mit heller rufsender Flamme. Zusammensetzung:  $C_{77}H_{67}O_9 =$  Alphaharz + 9 ( $C_3H_3$ ).

Das Gammaharz erhält man durch mehrmaliges Auflösen in siedendem Alkohol in weissen Flocken, die beim Trocknen bräunlich und wachsähnlich werden. Es schmilzt bei  $74^\circ$ , ist schwerer als Wasser, in kaltem Alkohol unlöslich, löslich in kochendem Alkohol und Aether. In schwacher Kalilauge löst es sich mit rother Farbe und kann durch Essigsäure abgeschieden werden. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und kann durch Wasser in grauen Flocken gefällt werden. Zusammensetzung:  $C_{104}H_{94}O_9 =$  Alphaharz + 18 ( $C_3H_3$ ).

Das Deltaharz hat eine tiefbraune Farbe, schmilzt bei  $68^\circ$ , ist spröde, leichter als Wasser, löst sich in Aether und Steinöl, aber nicht in Alkohol und kochender Kalilauge. Von concentrirter Schwefelsäure wird es beim gelinden Erwärmen zersetzt. Es brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme. Zusammensetzung:  $C_{131}H_{121}O_9 =$  Alphaharz + 27 ( $C_3H_3$ ).

Leichter friesischer Torf aus hochliegenden Gegenden enthält, nach Mulder, zwei Harze, die mit siedendem Alkohol ausgezogen werden können. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich ein dem Gammaharz des dichten Torfs entsprechendes Harz (Ammagharz) aus, während ein anderes, welches dem Alphaharz ähnlich ist (Aphlaharz), gelöst bleibt. Das letztere ist schwarz, etwas klebend und schmilzt bei  $55^\circ C$ . Es ist leichter als Wasser, löst sich in Alkohol und Aether, wenig in Kalilauge, in Schwefelsäure mit rother Farbe. Es wird durch essigsäures Bleioxyd vollständig aus der weingeistigen Lösung gefällt. Zusammensetzung:  $C_{35}H_{28}O_5$ . Das Ammagharz ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, leichter als Wasser, schmilzt bei  $74^\circ C$ ., ist leicht löslich in Steinöl und Aether, aber schwer löslich in siedendem Alkohol und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Von kaustischer Kalilauge wird es nicht verändert, siedende Salpetersäure wirkt zersetzend darauf ein. Zusammensetzung:  $C_{90}H_{84}O_6$ . Es ist löslich in concentrirter Schwefelsäure und auf Zusatz von Wasser fallen graue Flocken nieder, die eine Verbindung der Säure mit Ammagharz sind  $= SO_3 \cdot C_{90}H_{84}O_6$ .

In den grossen Torfmooren von Jütland findet sich eine schwere Torfart, die man dort Lyseklyn nennt, aus der Steenstrup<sup>1)</sup> mit siedendem Alkohol eine harzähnliche Substanz ausziehen konnte, die sich beim Erkalten als weisses amorphes Pulver absetzte. Dieselbe Substanz lässt sich aus den dortigen fossilen Fichtenstämmen ausziehen, und bisweilen findet man es auch in diesen ausgesondert. Sie wurde nicht analysirt. Einen ganz ähnlichen Körper konnte Steenstrup auf gleiche Weise aus frischen Tannennadeln ausziehen, er nannte ihn Boloretin und die Analyse führte zu der Formel:  $C_{40}H_{33}O_3$ . Das Boloretin hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Betulin, es unterscheidet sich aber von diesem durch den Schmelzpunkt, welcher schon bei  $75^\circ$  liegt.

Hatchetin kommt in Glamorganshire zugleich mit Eisenerzen vor. Er bildet gelbe, durchsichtige, perlmutterglänzende dünne Platten,

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XX. 462.

bisweilen auch grössere Krystalle von der Consistenz des Wachses. Bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, beim Erhitzen fettähnlich riechend. Spec. Gew. 0,916. Er schmilzt bei etwa 46° C. und scheint sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert destilliren zu lassen. An der Luft wird er allmählig schwärzlich und undurchsichtig. Er ist ganz unlöslich in kaltem Alkohol, wenig löslich in siedendem Alkohol und kaltem Aether, ziemlich leicht löslich in siedendem. Von concentrirter siedender Schwefelsäure wird er zerstört, siedende Salpetersäure verändert ihn nicht merklich. Er hat, nach Johnston <sup>1)</sup>, dieselbe Zusammensetzung wie der Ozokerit, weicht aber von diesem durch seine Löslichkeit in siedendem Aether ab.

Highgateharz (fossiler Copal) findet sich im blauen Thon von Highgate Hill bei London und ist dem Copal an Härte, Farbe, Glanz, Durchsichtigkeit und schwieriger Auflöslichkeit in Alkohol ähnlich. Der geringe Theil, welcher von Alkohol gelöst wird, kann durch essigsaures Bleioxyd in weissen Flocken gefällt werden. Zusammensetzung nach Johnston <sup>2)</sup>:  $C_{40}H_{32}O$ .

Idrialin bildet mit wechselnden Mengen von Zinnober und anderen unorganischen Bestandtheilen den Idrialit, welcher zu Idria im Friaul dünne Schichten in den Schiefen der dortigen reichen Quecksilber-Lagerstätte bildet, und aus welchem es durch Terpentinöl ausgezogen werden kann. Es ist etwas löslich in kochendem Weingeist und Aether, unlöslich in Wasser. Aus Terpentinöl krystallisirt es in zarten farblosen Krystallen. Von heisser concentrirter Schwefelsäure wird es mit schön blauer Farbe gelöst. Es ist schwer schmelzbar und wird bei der trockenen Destillation größtentheils zersetzt; eine geringe Menge sublimirt dabei in kleinen welligen Krystallschuppen. Zusammensetzung nach Bodecker <sup>3)</sup>:  $C_{42}H_{14}O$ .

Ixolyt kommt zugleich mit dem Hartit vor. Er ist vollkommen amorph, hat einen kleinhügeligen, etwas erdigen Bruch, hyacinthrothe Farbe, Fettglanz und einen aromatischen Geruch. Spec. Gew. 1,008. Bei 76° C. fängt er an zu schmelzen, ist aber selbst bei 100° noch nicht in vollständigem Fluss. Er wurde von Haidinger <sup>4)</sup> aufgefunden, aber nicht analysirt.

Könlit (Könleinit) findet sich im tertiären Braunkohlenlager zu Utznach bei St. Gallen in der Schweiz, und zwar ausschliesslich in Kieferstämmen. Er bildet einen spärlichen weissen oder grauen blätterig krystallinischen Anflug, lässt sich leicht pulvern, schmilzt bei 114° C. und stößt weisse Nebel aus, die sich zu einem wolligen Sublimat verdichten. Er hat weder Geruch noch Geschmack, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Oelen, schwerer löslich in Weingeist, aus welcher Lösung er beim Erkalten in dünnen fettglänzenden Blättern wieder anschießt. Von Kalilauge wird er nicht aufgenommen, concentrirte Schwefelsäure löst ihn nur beim Erhitzen unter gleichzeitiger Zersetzung. In Salpetersäure scheint er sich ohne Veränderung zu lösen und kann durch Wasser wieder abgeschieden werden. Seine Zusammensetzung ist nach Kraus <sup>5)</sup>:  $C_2H$ . Bei der trockenen Destillation

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. XIII. 438.

<sup>2)</sup> Journ. für prakt. Chem. XVII. 107.

<sup>3)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LII. 104.

<sup>4)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIV. 261 u. LVI. 345.

<sup>5)</sup> Ebendas. XLIII. 141.

wird er zersetzt, er hinterlässt einen kohligen Rückstand, und das Destillat besteht aus einem festen und einem flüssigen Kohlenwasserstoff, die sowohl in ihren Eigenschaften, wie in ihrer Zusammensetzung mit dem flüssigen und festen Fichtelit übereinstimmen.

Trommsdorff<sup>1)</sup> hat eine fossile Substanz untersucht, die in Ritzen und Spalten von Föhrenholz in einem Torflager bei Redwitz, dem Fundorte des Fichtelits, vorkommt. Die Zusammensetzung stimmt ganz mit der des Könlits überein, nur im Schmelzpunkte, welcher schon bei 107,5° C. liegt, weichen beide von einander ab. Das spec. Gew. fand Trommsdorff = 0,88.

Middletonit ist in einer Steinkohlengrube von Middleton bei Leeds, später auch in der Kohle von Newcastle gefunden worden. Er kommt gewöhnlich in sehr dünnen Lagen, bisweilen auch in erbsengroßen Stücken vor. Er ist hart und spröde, leicht zu pulvern, röthlichbraun von Farbe, harzglänzend, geruch- und geschmacklos. Spec. Gew. 1,6. Er verändert sich an der Luft und wird schwarz, bei 200° C. wird er noch nicht zersetzt, bei stärkerem Erhitzen giebt er empyreumatische Producte. Er verbrennt mit rufsender Flamme und hinterlässt eine voluminöse Kohle, die ohne Rückstand verbrennt. In siedendem Alkohol, Aether und Terpentinöl ist er fast ganz unlöslich, von Salpetersäure und kalter concentrirter Schwefelsäure wird er zersetzt. Zusammensetzung nach Johnston<sup>2)</sup>:  $C_{20}H_{11}O$ .

Naphtadil (Steintalg) findet sich in Klumpen im Sande und Lehm in der Nähe der Naphtaquellen auf der Insel Tschelekaen im Caspischen Meer; scheint ein zum Ozokerit gehörendes Fossil zu seyn.

Ozokerit (Erdwachs). Er ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen, sich aber durch ungleiches spec. Gewicht und ungleiche Schmelzpunkte wesentlich von einander unterscheiden. Malaguti<sup>3)</sup> untersuchte einen Ozokerit vom Berge Zietrisika in der Moldau, den er in zwei isomere Kohlenwasserstoffe zerlegen konnte; ein anderer aus der Grube Urpeth bei Newcastle besteht, nach Johnston<sup>4)</sup>, mindestens aus drei isomeren Substanzen.

Der von Malaguti untersuchte Ozokerit hatte folgende Eigenschaften: Er war in dünnen Lagen braun oder gelbbraun, hatte eine blättrige Structur und einen muschligen perlmutterglänzenden Bruch. Der Geruch war schwach steinölartig. Er löste sich gering in kochendem Alkohol und Aether, leicht in Terpentinöl, Naphta und fetten Oelen. Alkalien waren ohne Einwirkung. Durch trockenes Chlorgas wurde er zersetzt, ebenfalls durch siedende Schwefelsäure, nicht von kalter Schwefelsäure und kochender Salpetersäure. Spec. Gew. 0,946 bei 20,5° C. Er schmolz bei 84° und siedete bei etwa 300°, wobei eine ölförmige, empyreumatisch riechende Flüssigkeit überging, die nach einiger Zeit theilweise zu einer, dem Paraffin ähnlichen Masse erstarrte; zugleich entwichen brennbare Gase und es blieb ein kohliger Rückstand.

Der Ozokerit von Newcastle findet sich in Höhlungen in der Kohle, bisweilen auch in festen Sandsteinfelsen. Er ist weich und knetbar,

<sup>1)</sup> Annal. der Pharm. XXI. 126.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. XIII. 436.

<sup>3)</sup> Annal. der Pharm. XXIII. 286.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. XIV. 226.

fettig anzufühlen, bräunlichgelb bei durchfallendem und gelblichgrün und opalisirend bei zurückgeworfenem Lichte. Geruch schwach fettartig. Fängt bei  $60^{\circ}\text{C}$ . an zu schmelzen, ist bei  $70^{\circ}$  flüssig und kocht bei  $121^{\circ}$ , wobei er theilweise unzersetzt überzugehen scheint. Verflüchtigt sich auch mit Wasserdämpfen. Verbrennt mit blässblauer, weisgesäumter Flamme ohne starken Rauch und ohne Rückstand. Durch kochende Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure scheint er nicht verändert zu werden. In kochendem Alkohol ist er sehr wenig löslich, in Aether löst er sich theilweise.

Auch von Magnus <sup>1)</sup> und Schrötter <sup>2)</sup> ist Ozokerit aus der Moldau untersucht worden; alle wichen in den Eigenschaften von einander ab, während die Zusammensetzung dieselbe (CH) war.

Piauzit bildet, nach Haidinger <sup>3)</sup>, gangförmige derbe Massen in einem Braunkohlenlager in der Nähe von Piaue in Krain. Er ist schwarzbraun, unkrystallinisch und fettglänzend. Bruch unvollkommen muschlig. Spec. Gew. 1,22. Schmilzt bei  $315^{\circ}\text{C}$ . und entwickelt dabei einen eigenthümlich aromatischen Geruch. Brennt mit leuchtender, stark rufsender Flamme mit Hinterlassung von etwa 6 Proc. Asche. Löst sich fast vollständig in Aether, wasserfreiem Alkohol und Aetzkali.

Phylloretin und Tekoretin. In Höhlungen in Fichtenstämmen in den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark finden sich fossile Substanzen, die von Forchhammer für Scheererit gehalten wurden, die aber nach Steenstrup's <sup>4)</sup> Untersuchung aus zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen bestehen, von denen er den einen Tekoretin, den anderen Phylloretin nennt. Das Tekoretin ist leicht löslich in Aether, sehr schwer löslich in Alkohol, krystallisirt in großen hemiprismatischen Krystallen, schmilzt bei  $45^{\circ}\text{C}$ . und siedet bei etwa  $360^{\circ}$ . Seine Zusammensetzung wird, nach Steenstrup, durch die Formel  $\text{C}_{10}\text{H}_9$  ausgedrückt. Das Phylloretin löst sich etwas leichter in Alkohol, krystallisirt in farblosen glimmerartigen Blättchen, schmilzt zwischen  $76-87^{\circ}$  und siedet bei etwa  $360^{\circ}$ . Die gefundene Zusammensetzung stimmt nur annäherungsweise mit der Formel  $\text{C}_8\text{H}_5$ . Es scheint jedoch, als ob das Tekoretin nichts anderes als Fichtelit sey, der mit etwas Könilit verunreinigt ist, und eben so das Phylloretin ein mit Fichtelit verunreinigter Könilit.

Retinit (Retinasphalt). Es sind unter diesem Namen verschiedene fossile, harzähnliche Körper zusammengestellt, die in ihren Eigenschaften von einander abweichen und noch sehr unvollständig untersucht sind. Johnston <sup>5)</sup> untersuchte einen Retinit aus einem Braunkohlenlager von Bovey. Er war braun von Farbe, nur selten dicht und glänzend, gewöhnlich mit unorganischen Substanzen und Ueberresten von Coniferen-Nadeln gemengt, wodurch er ein erdiges Ansehen hatte. Er löste sich größtentheils mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol und beim Verdunsten blieb ein hellbraunes Harz zurück, das sich ebenfalls in Aether löste und deutlich saure Eigenschaften besaß. Johnston nennt es deshalb Retinsäure. Es fängt bei  $120^{\circ}\text{C}$ . an zu schmelzen, ist bei  $160^{\circ}$  vollkommen flüssig und wird etwas über  $200^{\circ}$  zersetzt.

<sup>1)</sup> Annal. de Chim. et de Phys. LV. 218.

<sup>2)</sup> Baumgartn. Zeitschr. IV. 2.

<sup>3)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LXII. 275.

<sup>4)</sup> Journ. für prakt. Chem. XX. 439.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. XIV. 437 und XXVI. 196.

Zusammensetzung:  $C_{40}H_{27}O_6$ . Schrötter <sup>1)</sup> hat einen Retinit aus den Kohlengruben von Walchow in Mähren untersucht. Er kommt gewöhnlich in gelben, bisweilen auch dunkelgefärbten, undurchsichtigen, abgerundeten Stücken von sehr verschiedener Größe vor, besitzt meist eine krummschalige Structur, ist spröde und hat einen muschligen Bruch. Spec. Gew. 1,044—1,069. Bei 140—180° wird er durchscheinend und elastisch wie Kautschuk, bei 250° schmilzt er zu einem ölförmigen Liquidum und giebt bei der trockenen Destillation einen unangenehm riechenden Theer, eine Ameisensäurehaltige Flüssigkeit und gasförmige Producte. Die helleren Stücke fand Schrötter nach der Formel  $C_{12}H_9O$  zusammengesetzt, sie waren aber ein Gemenge und konnten durch Alkohol, Aether, Terpentinöl und andere Lösungsmittel in einfache Harze zerlegt werden, die aber nicht näher untersucht wurden.

Auch von Buchholz ist ein Retinit aus dem Braunkohlenlager bei Halle untersucht worden, der in seinen Eigenschaften ebenfalls von den früheren abwich.

Scheererit kommt in einer Braunkohlengrube zu Utznach im Canton St. Gallen vor und bildet kleine, weiße, nadelförmige Krystalle in Höhlungen zwischen den Holzfasern oder blätterige durchscheinende Ueberzüge zwischen den Holzschichten. Er hat einen perlmutterartigen Fettglanz und weder Geruch noch Geschmack. Spec. Gew. 0,65. Er schmilzt bei 44° C. zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder erhärtet, bei Berührung mit einem harten Gegenstand aber sogleich krystallinisch erstarrt. Er verflüchtigt sich schon vor 100°. In einem Glasrohr sublimirt er vollständig und setzt sich im kälteren Theile in durchsichtigen Tropfen ab. Er löst sich wenig in kaltem 40 Proc. Weingeist, weit leichter beim Erwärmen, und die Lösung wird durch Wasser milchig getrübt, worauf sich nach einiger Zeit kleine nadelförmige Krystalle absetzen. Er löst sich in Aether, Terpentinöl und fetten Oelen, auch in erwärmter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe, wird aber bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung von Kohle zerstört. Von Kali und Salpetersäure wird er weder gelöst noch verändert. Nach Macaire Prinsep's <sup>2)</sup> Analyse besteht er aus  $CH_2$ . Früher hat man den Könlit nicht vom Scheererit unterschieden, weshalb auch die Angaben über seine Eigenschaften in hohem Grade verschieden sind <sup>3)</sup>. Nach Nöggerath <sup>4)</sup> hat sich der Scheererit auch in einer Braunkohlengrube auf dem Westerwalde gefunden.

Xyloretin. Das Fichtenholz aus den Sümpfen von Holtegaard in Dänemark, auf welchem sich das Tekoretin und Phylloretin finden, ist innig von einem Harz durchdrungen, das durch Alkohol ausgezogen werden kann. Es wurde von Steenstrup <sup>5)</sup> untersucht, der es Xyloretin nannte. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten der ätherischen Lösung in kleinen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen weiß erhalten werden können. Es schmilzt bei 165° C., verbindet sich mit Basen und besteht aus  $C_{40}H_{34}O_4$ . — Schrötter <sup>6)</sup> erhielt auf ähnliche Weise aus Fichtenholz aus dem Torf-

<sup>1)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. LIX. 61.

<sup>2)</sup> Schweigg. Journ. II. R. XXV. 320.

<sup>3)</sup> Vergl. Kastner's Archiv. X. 113. — XI. 236 und XIV. 178.

<sup>4)</sup> Schweigg. Journ. III. R. Bd. III. S. 439.

<sup>5)</sup> Journ. für prakt. Chem. XX. 459.

<sup>6)</sup> Annal. der Phys. u. Chem. LIX. 55.

lager zu Redwitz (s. Fichtelit) ein krystallinisches Harz, das er mit dem Xyloretin für identisch hält. Die Analyse stimmt zwar nicht genau mit der von Steenstrup und auch der Schmelzpunkt lag etwas niedriger; Schrötter hat aber nachgewiesen, dass sich dieser durch Umkrystallisiren erhöhte; er konnte es jedoch auf diese Weise nicht vollkommen rein erhalten, da er sich nur eine geringe Menge der Krystalle zu verschaffen vermochte.

Str.

Harz, burgundisches, gelbes, gemeines, weisses s. Pinusharz.

Harz, gelbes von Neuholland, Botanybayharz, *Resina lutea Novi Belgii*, *R. Acaroidis*, fließt freiwillig aus dem baumartigen Stock von *Xanthorrhoea arborea*, *Rob. Br.*, einer zu der Asphodeleen gehörenden, in Neuholland einheimischen Pflanze. Es sind kleine, eckige, undurchsichtige, harzglänzende Stücke von schwachem Benzoegeruch und ähnlichem Geschmack. Es hat anfangs eine schön gelbe Farbe, die an der Luft allmählig dunkeler, dem Gutti ähnlich wird.

Nach Widmann und Trommsdorff besteht es aus zwei gefärbten Harzen, die sich durch ihr Verhalten zu Aether von einander unterscheiden, außerdem aus Benzoesäure und ätherischem Oel.

Ein ähnliches, aber mehr rothes, dem Drachenblut gleichendes Harz soll von *Xanthorrhoea hastilis* erhalten werden.

Str.

Harz, gemeines, s. Pinusharz.

Harzelektricität s. Elektricität.

Harzfett

Harznaphta } s. Pinusharz, Zersetzungen durch  
Harzöl } Erhitzen.

Harzthran }

Harzfirniss s. Firnisse.

Harzgas s. Gasbeleuchtung. Seite 359.

Harzmilch s. Emulsion. Bd. II. S. 919.

Harzseifen s. Seifen.

Haselnussöl s. Fette. S. 104.

Haselwurzelcampher s. Asarin. Bd. I. S. 517.

Hasenfett s. Fette. S. 111.

Hatschettin s. Harze, fossile.

Hausenblase, *Ichtyocollo*, *Isinglass*, *Colle de Poisson*, Fischleim ist die getrocknete Schwimmblase des Hausen (*Accipenser huso*). Die Schwimmblasen des vorzüglich im Caspischen Meere und den in dasselbe mündenden Flüssen lebenden Hausen, sowie einiger anderer verwandter Fische liefern bei folgender Zubereitung die beste Sorte die-

ser Substanz, welche meistens von Astrachan aus zu uns gebracht wird. Man befreit die Schleimhaut der Blasen sorgfältig von der äußern Membran und anhängenden Blutgefäßen, was leicht gelingt, wenn man sie einige Zeit in Wasser macerirt, wäscht sie sorgfältig in reinem Wasser ab, drückt sie möglichst fest in ein Tuch gewickelt aus, reibt sie zwischen den Händen weich und rollt sie zu Cylindern auf, denen man eine Lyraform giebt, worauf man sie auf Fäden gezogen den Dämpfen von brennendem Schwefel behufs der Bleichung aussetzt und an der Luft trocknet.

Auch die Schwimmblasen der Stockfische und mancher anderer werden wohl als Hausenblase in den Handel gebracht, sie sind aber sehr wenig in kaltem Wasser löslich und deshalb wenig werth.

In einigen Gegenden der Moldau kocht man die Haut, die Blasen, die Gedärme, und Magen von Knorpelfischen zu einer steifen Gallerte, schneidet sie in dünne Blätter, die man trocknet und zusammenrollt wie die Hausenblase und als solche verkauft. Es ist dies natürlich nichts als ein sehr weißer Leim.

Die Hausenblase ist an trockner Luft unveränderlich, wegen ihres häutigen Gewebes sehr zähe, von fadem, schwachem Geschmack; in kaltem Wasser quillt sie stark auf, in heißem löst sie sich leicht mit Hinterlassung einiger Fasern, beim Erkalten erstarrt sie zu einer fast farblosen durchsichtigen Gallerte; selbst in schwachem Spiritus ist sie in der Wärme völlig löslich und die Gallerte hält sich länger unverändert. Sie ist fast reiner Leim und enthält nach Scheerer in 100 Theilen: 50,557 Kohlenstoff, 6,903 Wasserstoff, 18,790 Stickstoff, 23,750 Sauerstoff.

Man benutzt sie häufig zum Klären verschiedener Flüssigkeiten, z. B. Wein, Bier, Kaffee u. s. w., indem man sie in viel kaltem Wasser oder verdünntem Spiritus aufgequollen einrührt. Die Fasertheile bilden gewissermaßen ein zusammenhängendes Netz, in welches sich die niedergeschlagenen und schwimmenden Theilchen festsetzen, sie kann daher durch Leim oder auch durch eine heißbereitete Lösung für diesen Zweck nicht ersetzt werden. Sie ist das beste Mittel zur Darstellung von Gallerten in der Kochkunst, da sie selbst mit ihrem 25fachen Gewichte Wasser gekocht noch eine beim Erkalten consistente, zitternde Gallerte giebt.

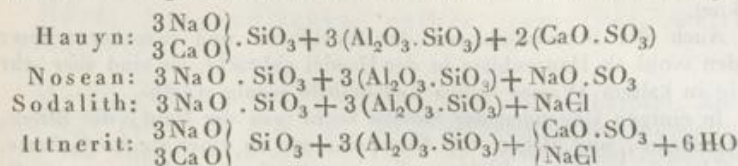
Wird eine starke Lösung derselben auf Seidentaffet gestrichen, so erhält man das sogenannte englische Pflaster (*Court-plaster*), mit Gummi versetzt dient sie zur Appretur von Seidenstoffen. Auch überzieht man damit mehrmals feine Drahtsiebe und giebt zuletzt einen in Wasser unlöslichen Firnis als Ueberzug. Diese dienen zum Ersatz der Hornplatten für Laternen auf Schiffen. Sie wird ferner benutzt als Bindemittel für die durch Behandlung der Schuppen des Weißfisches mit Ammoniak darzustellende Perlenessenz, deren man sich bei Verfertigung künstlicher Perlen bedient. Die spirituöse Lösung mit einer spiritösen Lösung von Ammoniakgummi versetzt liefert einen sehr festen Kitt für Glas und Porcellan, die Türken sollen sich deshalb derselben zum Einsetzen der Perlen und Edelsteine bedienen.

V.

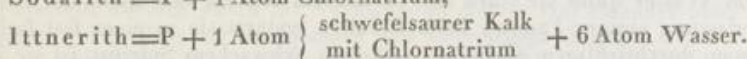
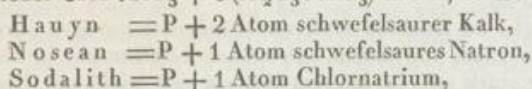
Hausmannit s. Braunstein. Bd. I. S. 933.

Haun. Ueber die wahre Zusammensetzung dieses — zu Ehren

des berühmten Mineralogen Hauy benannten — Minerals ist man lange Zeit in Ungewissheit gewesen. Analysen desselben wurden von L. Gmelin<sup>1)</sup>, Varrentrapp<sup>2)</sup> und Whitney<sup>3)</sup> geliefert. Zufolge Whitney steht der Hauyn hinsichtlich seiner chemischen Constitution im nahen Connex mit einigen anderen, von dem genannten Chemiker ebenfalls analysirten Mineralien, nämlich mit Nosean (s. d.), Sodalith (s. d.) und Ittnerit (s. d.). Die von Whitney für diese verschiedenen Species entworfenen chemischen Formeln sind folgende:



Bezeichnen wir die, allen diesen Mineralien gemeinschaftlichen Formelglieder  $3\text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + 3(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$  mit P, so ist



Hauyn, Nosean und Sodalith besitzen gleiche Krystallform; sie krystallisiren alle in Rhombendodekaedern. Wie dies bei ihrer Zusammensetzung ermöglicht wird, vermögen wir, nach den bis jetzt bekannten Gesetzen der Isomorphie, nicht einzusehen; denn wasserfreier schwefelsaurer Kalk (Anhydrit) krystallisirt tetragonal, wasserfreies schwefelsaures Natron (Thenardit) krystallisirt rhombisch und Chlornatrium tesseral. Allerdings aber gehören die Krystallformen der drei genannten Salze Systemen an, welche sämmtlich zu einander rechtwinklige Axen besitzen. Mehr scheint nicht erfordert zu werden, um in gewissen Fällen Isomorphie hervorzubringen. Der Ittnerit krystallisirt in hexagonalen Säulen. — Die angeführte chemische Zusammensetzung des Hauyn giebt keinen Aufschluss über die gewöhnlich (smalte-, lasur-, himmel- bis grünlich und schwärzlich) blaue Farbe dieses Minerals. Soviel scheint gewiss, dass der färbende Stoff — ohne Zweifel derselbe wie im natürlichen und künstlichen Ultramarin (s. d.) — nur in sehr geringer Menge beigemischt ist. Möglicherweise besteht derselbe in einem Schwefelmetall, denn es ist bisher kein Hauyn untersucht worden, welcher mit Chlorwasserstoffsäure nicht wenigstens eine Spur Schwefelwasserstoff entwickelte. — Der Hauyn besitzt Glasglanz, muschligen Bruch, ein specif. Gew. von 2,28—2,47, und ist bald härter, bald weniger hart als Feldspath. — Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, löst sich das feine Pulver des Hauyn vollständig auf. Erst beim Eindampfen scheidet sich die Kieselerde gallertartig ab. Ein Gleiches ist mit Nosean, Sodalith und Ittnerit (auch Cancrinit) der Fall. — Man hat den Hauyn bisher nur in unzweifelhaft vulkanischen Gesteinen (Trachyt, Lava, Bimsstein, Trass u. s. w.) gefunden, in de-

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. XIV. 329.

<sup>2)</sup> Poggendorff's Annal. XLIX. 515.

<sup>3)</sup> Ebend. LXX. 431.



nen er häufig von Nosean, seltener von Sodalith und Itnerit begleitet wird. Berühmte Fundstätten desselben sind: Laacher See, Vesuv und Monte Somma. *Th. S.*

**Haydenit.** Ein zeolithartiges Mineral aus der Gegend von Baltimore, welches nach B. Silliman's Analyse besteht aus: 56,831 Kieselerde, 12,345 Thonerde, 8,035 Eisenoxydul, 8,419 Kalkerde, 3,960 Talkerde, 2,388 Kali, 8,905 Wasser. Summa 100,883. Später hat Silliman angegeben, dass im Haydenit kein Eisenoxydul, sondern Eisenoxyd enthalten sey. Ist dies der Fall, so würde bei der Analyse ein Ueberschuss von etwa 1,7 Proc. erhalten. Silliman glaubt, dass derselbe von einer fehlerhaften Bestimmung des Kalkes herrühre. Bei der Annahme des Eisens als Oxyd entspricht die Zusammensetzung einem Sauerstoffverhältniss von  $\text{SiO}_3:\text{R}_2\text{O}_3:\text{RO}:\text{HO} = 29,51:8,43:4,38:7,92$ , aus welchem Silliman die Formel  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3 + 3 \text{HO}$  ableitet, die jedoch ein Sauerstoffverhältniss von 27:9:3:9 erfordert. Weit näher schließt sich die Formel  $3(\text{RO} \cdot \text{SiO}_3) + 2(\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3) + 6 \text{HO}$  an das Resultat der Analyse an; sie bedingt ein Sauerstoffverhältniss von 29:8,3:4,15:8,3. Die Zusammensetzung des Haydenit würde hiernach zu der des Chabasit von Gustavsberg, Parsborough u. s. w. in folgender Beziehung stehen:

Chabasit:  $\text{RO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3 + 6 \text{HO}$

Haydenit:  $3(\text{RO} \cdot \text{SiO}_3) + 2(\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3) + 6 \text{HO}$ .

Eine Wiederholung der Analyse dürfte jedoch zur Feststellung dieses Resultates erforderlich seyn, um so mehr als eine neuerlich von *Dellese*<sup>1)</sup> ausgeführte Untersuchung — angeblich freilich mit einer unreinen und theilweise zersetzten Probe — eine durchaus abweichende Zusammensetzung ergeben hat. — Der Haydenit ist theils von lichtgelber, theils von bräunlich oder grünlich gelber Farbe. Die letztere Farbe deutet, Silliman's Angabe zuwider, auf einen Eisenoxydul-Gehalt hin. Vielleicht befinden sich die nicht grünlich, sondern gelblich und bräunlich gefärbten Krystalle in einem Zustande der Zersetzung, was dadurch noch wahrscheinlicher wird, dass dieselben gewöhnlich mit einer Schicht von Eisenoxydhydrat überzogen sind, und dass sogar Krystalle angetroffen werden, welche ganz in diesen Körper metamorphosirt sind. Kalkspathhärte. Spec. Gew. = 2,136 — 2,265. Krystallisirt in rhombischen Prismen mit geneigter Basis, also nicht übereinstimmend mit Chabasit. Jedoch stehen diese Prismen in ihren Winkeln dem Rhomboeder des Chabasit sehr nahe. — Mit Chlorwasserstoffsäure behandelt gelatinirt der fein gepulverte Haydenit. *Th. S.*

**Haytorit.** Diese in den Magneteisensteingruben von Hay-Tor in Devonshire vorkommende und nach ihrem Fundorte benannte Mineralsubstanz wurde von ihrem Entdecker *Tripe* anfangs für krystallisirten Chalcedon gehalten, später aber für eine Pseudomorphose nach Titanit angesprochen. *A. Levy* hat jedoch dargethan, dass die Krystallgestalt derselben völlig mit der des Datolith übereinstimmt. Zufolge *Wöhler's* chemischer Untersuchung<sup>2)</sup> besteht der Haytorit aus fast reiner Kieselerde (98,5 Kieselerde, 0,2 Eisenoxyd, 0,5 Glühverlust).

<sup>1)</sup> Berg- und hütt. Ztg. 1846, Ergänzbl. S. 91.

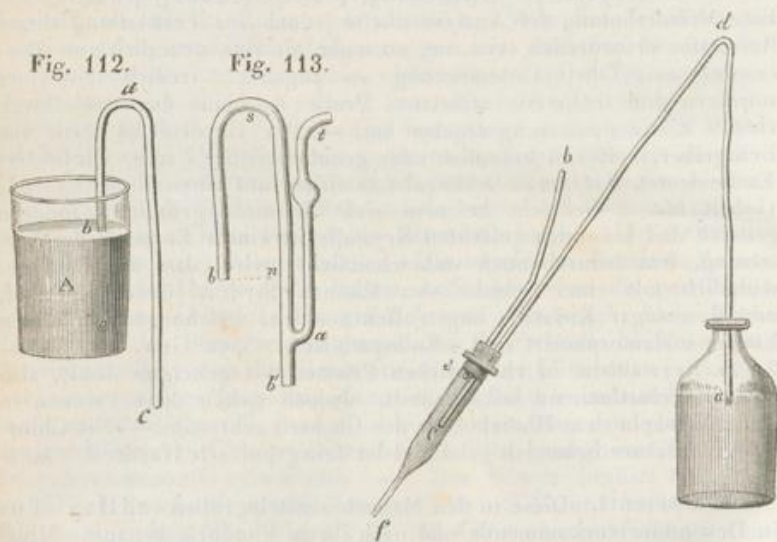
<sup>2)</sup> Pogg. Annal. XII, 136.

Da nun die Beschaffenheit der Haytorit-Krystalle sehr für ihre pseudomorphe Bildung spricht — sie bestehen aus glanzloser, nicht spaltbarer Chalcedonmasse und sind zum Theil hohl und drusig — so ist wohl nichts wahrscheinlicher, als dass dieselben eine Pseudomorphose von Chalcedon nach Datolith sind. Weifs betrachtet dagegen den Haytorit als eine besondere Mineralspecies; er hält ihn für krystallisirte Kieselerde, welche in einer eigenthümlichen — von ihrer gewöhnlichen Form verschiedenen — Gestalt auftritt. Eine solche Dimorphie der Kieselerde hat an und für sich nichts Unwahrscheinliches, allein sie dürfte für den vorliegenden Fall wohl keinesweges hinreichend motivirt seyn.

Th. S.

**Heber** Der Heber ist eine zweischenklige Röhre von Glas oder Metall, welche zum Ueberfüllen von Flüssigkeiten aus einem Gefäfs in andere dient, ohne dass man dabei die Gefäße aus ihrer Lage zu bringen nöthig hat. Dem Chemiker leistet dieses Werkzeug nicht selten gute Dienste, wenn klare Flüssigkeiten von trüben Bodensätzen oder Niederschlägen oder eine leichtere Flüssigkeitsschicht von einer specifisch schwereren abgenommen werden müssen. — Der Grund und die Bedingungen des Ausfließens der Flüssigkeit aus dem Heber ergeben sich aus der folgenden Betrachtung. Wird das Heberrohr *bac* Fig. 112 z. B.

Fig. 114.



mit Wasser gefüllt und dann in umgekehrter Lage in das Gefäfs *A* getaucht, so würde die Flüssigkeit einerseits bei *e* in das Gefäfs *A*, andererseits bei *c* ausfließen, wenn der Luftdruck dies nicht hinderte, welcher, so lange das Heberrohr niedriger ist, als 10,33 Meter, die Bildung eines leeren Raumes bei *a* unmöglich macht. Dem Druck der Atmosphäre wirkt aber einerseits eine Flüssigkeitssäule von der Höhe *ab*, andererseits aber eine gröfsere Säule *ac* entgegen und es bleibt somit ein Uebergewicht des Druckes in der Richtung *bac* übrig, welcher das Ausflie-

fsen der Flüssigkeit bedingt. Der senkrechte Abstand des Flüssigkeitsspiegels im Gefäße *A* von der Mündung *c* des längeren Heberschenkels ist die Höhe der Säule, welche als bewegende Kraft wirkt, die Geschwindigkeit des Ausflusses ist der Quadratwurzel dieser Druckhöhe proportional, die Ausflussmenge steht außerdem noch im Verhältniß des Querschnittes des Heberrohrs. — Man sieht, dass der Heber nur ausfließen kann, so lange die Mündung *c* tiefer liegt als der Spiegel der Flüssigkeit, gleichviel wie tief die Mündung *e* des ersten Schenkels in die Flüssigkeit hinabreichen mag. Dass aber in der That der Luftdruck die Ursache des Ausfließens ist, geht am schlagendsten daraus hervor, dass der Ausfluss unter der Glocke der Luftpumpe bei gehöriger Verdünnung aufhört.

Damit der Heber in Gang komme, muss er zuvor mit Flüssigkeit gefüllt seyn. So mannigfaltig die Arten sind, nach welchen man diese Füllung vornehmen kann, so ist doch die bei weitem gebräuchlichste das Füllen durch Ansaugen. Man saugt unmittelbar an der Mündung *c*, wenn die Flüssigkeit der Art ist, dass man keine Beschwerde empfindet, wenn man kleine Quantitäten in den Mund bekommt. Will man starke Säuren, Alkalien, Schwefelalkalien oder auch starken Weingeist durch den Heber fließen lassen, so bedient man sich am besten eines Instrumentes von der Form Fig. 113. Die Oeffnung *b'* wird dann mit dem Finger geschlossen, und *b* in die Flüssigkeit getaucht, worauf man bei *t* saugt, bis der Heber gefüllt ist. Die Kugel, welche in dem Saugrohre angebracht ist, schützt vor dem allzuplötzlichen Ansteigen der Flüssigkeit in den Mund. — Zu gleichem Zwecke kann man sich des folgenden von Mohr angegebenen Apparates, Fig. 114, bedienen. An einem Cölnischen Wasserglase ist der Boden abgesprengt, ein Kork luftdicht eingepasst, durch welchen, ebenfalls luftdicht, der längere Schenkel *dc* des Hebers, sowie das Saugrohr, *be* durchgehen. Taucht der Heber bei *a* in die Flüssigkeit und saugt man bei *b*, indem man die Mündung *f* geschlossen hält, so füllt sich der Heber und beginnt demnächst zu fließen. Da das Ende *e* des Saugrohres höher liegt, als das Ende *c* des Heberrohrs, so hat man nicht zu besorgen, dass Flüssigkeiten unvermuthet in das Saugrohr und den Mund dringen. Ebenso wenig wird dieselbe mit dem Korke in Berührung kommen. — Man hat den Heber im Großen angewendet, um Wasser über Berge zu leiten; auch will man auf der Theorie des Hebers die Erklärung der intermittirenden Brunnen und periodischen Quellen gründen, wahrscheinlich jedoch mit Unrecht. — Z.

Heberbarometer s. Barometer. Bd. I. S. 679.

Hebetin s. Willemit.

Hedenbergit. Ein nach dem Schwedischen Chemiker Hedenberg benanntes, zur Gattung des Augit (s. d.) gehöriges Mineral. Seine chemische Zusammensetzung wird durch die allgemeine Augitformel  $3RO \cdot 2SiO_3$  ausgedrückt, RO besteht größtentheils aus Eisenoxydul und Kalkerde. Findet sich besonders zu Tunaberg in Schweden. Th. S.

Hederin, noch problematische, nicht näher untersuchte organische Base, welche nach Vendamme und Chevallier<sup>1)</sup> in dem Sa-

<sup>1)</sup> Journ. de Chim. méd. Bd. XVI.

men von Epheu, *Hedera Helix* enthalten ist. Es soll daraus erhalten werden, wenn man den zerstoßenen Samen mit saurem Wasser auszieht, die saure Lösung mit Kalkhydrat fällt, und den Niederschlag mit Alkohol behandelt. Nach dem Verdunsten des Alkohols soll dann das Alkaloid als eine sehr bitter schmeckende Substanz zurückbleiben. H. K.

Hederinsäure nennt Posselt <sup>1)</sup> eine von ihm in dem Epheusamen (*Hedera helix* L.) aufgefundenene Säure, die man aus den gepulverten frischen Samen, nachdem dieselben zur Entfernung eines Fettes mit Aether behandelt worden, durch Kochen mit Alkohol, Abpressen und Abdestilliren des Alkohols erhält. Die beim Erkalten dieser Lösung abgeschiedenen Krystalle sind gelb gefärbt und lassen sich nur schwierig von dem Farbstoffe befreien. Aus einer mit Aether versetzten alkoholischen Lösung erhielt Posselt einmal farblose Krystalle von Hederinsäure. Sie krystallisirt in feinen weichen Nadeln und Blättchen; ist unlöslich in Wasser und in Aether; geruchlos, schmeckt wie Epheusamen. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Mit Basen bildet sie neutral reagirende, gallertartige Salze, die in Wasser meist unlöslich, in Alkohol löslich sind. Selbst das Kali- und Ammoniak Salz sind in Wasser schwer löslich; die alkoholische Lösung des letzteren giebt mit Silberlösung einen Niederschlag, der aus der kochenden alkoholischen Lösung sich krystallinisch abscheidet. Die Säure verliert bei 100° 5,4 Proc. Wasser; in höherer Temperatur zersetzt sie sich, ohne zu schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit purpurrother Farbe. Ihre Zusammensetzung ist:

Kohlenstoff . . .	66,46
Wasserstoff . . .	9,45
Sauerstoff . . .	24,09.
	100,00.

Ihre Formel ist noch unbekannt.

Neben der Hederinsäure enthalten die Epheusamen noch eine Säure, welche sich nur schwierig von jener trennen lässt. Sie ist in Wasser, Aether und Alkohol löslich und giebt mit Alkalien schön gelb gefärbte Verbindungen. Mit Eisenoxydsalzen färbt sich dieselbe grün; dies und ihr ganzes Verhalten zeigt, dass sie in die Reihe der Gerbsäuren gehört. *Stkr.*

Hedwigiabalsam ist der aus der zweiten Rinde des Baumes *Hedwigia balsamifera* ausschwitzende weiche, zähe Balsam genannt. Er ist im frischen Zustande sehr klebrig, von dunkelrother Farbe, scharfem und bitterem Geschmack und terpenthinartigem Geruch. Beim Verbrennen verbreitet er einen dem von Anime ähnlichen Geruch und wird daher vielfach zum Räuchern benutzt. Nach Bonastre<sup>2)</sup>, welcher ihn untersuchte, enthält er gegen 12 Proc. eines flüchtigen ätherischen Oels, welches bei der Destillation mit Wasser übergeht. Letzteres hat eine hellgelbe Farbe, besitzt einen scharfen Geschmack und angenehmen terpenthinartigen Geruch; es ist unlöslich in Wasser, leichter als dieses, in 4 Thlu. Alkohol löslich, und mit Aether in allen Verhältnis-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 62.

<sup>2)</sup> Journ. de Chem. T. XII, p. 485.

sen mischbar. Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure scheinen es zu zersetzen, wobei es eine röthliche Farbe annimmt. — Aus dem nach Abscheidung des Oels durch Destillation bleibenden harzartigen Rückstande schied Bonastre durch Behandlung mit Alkohol zwei Harze ab, von denen das eine in Alkohol und Aether leicht löslich, das andere, von ihm Bursetin genannt, nur in Aether löslich, aber in kaltem Alkohol unauflöslich und auch in kochendem Alkohol nur wenig auflöslich war.

H. K.

Hedyphan (von ἡδύς, angenehm, und φαίνω, scheinen, hinsichtlich seines Demantglanzes) hat Breithaupt ein zur Gattung des Grünbleierztes (s. d.) gehöriges Mineral genannt, welches sich dadurch von dem gewöhnlichen Grün- oder Buntbleierz unterscheidet, dass ein Theil seines Bleioxyds durch Kalkerde ersetzt ist. Findet sich zu Långbanshytta in Schweden.

Th. S.

Heerd. Ursprünglich bedeutet Heerd jede durch eine dazu geeignete Unterlage vorgerichtete, offene Feuerstätte. Der Metallurg bedient sich dieser Benennung dagegen auch für verschiedene Vorrichtungen, welche mehr oder weniger außerhalb der Gränzen dieser Definition liegen und sich überhaupt auch durch keine andere Definition zusammenfassen lassen. Man wird dies einsehen, wenn man die Artikel Flammofen, Heerdofen und Schachtofen nachliest. Außer gewissen Theilen dieser Oefen bezeichnet man ferner in einigen Fällen mit dem Namen Heerd das Material, aus welchem der Boden und die Wandungen des Heerdraumes bestehen. Dies ist namentlich beim Treibheerde (s. Abtreiben im Großen) der Fall. Hier heißt Heerd 1) der während des Abtreibens vom silberhaltigem Blei eingenommene Raum, 2) die feuerfeste Masse (Kalkmergel oder ausgelaugte Holzasche), von welcher dieser Raum zunächst eingefasst wird, 3) diese Masse, nachdem sie nach beendigtem Abtreiben mit Glätte (Bleioxyd) mehr oder weniger durchdrungen ist. Unter Heerdfrischen versteht man die durch einen reducirenden Schmelzprocess bewerkstelligte Zugutemachung dieser bleioxydhaltigen Heerdmasse.

Th. S.

Heerdofen — oder auch kurzweg Heerd — nennt der Metallurg eine gewöhnlich nur mit sehr niedrigen Einfassungswänden versehene Feuerstätte, in welcher ein metallurgischer Process ausgeführt wird. Es giebt Heerdöfen ohne und mit Gebläse-Vorrichtung. — Von den Heerdöfen ohne Gebläse, welche die einfachsten Apparate sind, in denen man metallurgische Prozesse vornimmt, sind besonders Röstheerde und Saigerheerde von Wichtigkeit. Ein Röstheerd oder, wie man diese Vorrichtung auch nennt, eine Stadel besteht aus drei niedrigen (etwa 2—3 Fufs hohen) Mauern, welche von drei Seiten einen rechtwinkligen planirten Platz einschließen, der entweder mit Steinen gepflastert oder mit einer fest gestampften Gestübesohle versehen zu seyn pflegt. Zuweilen befindet sich auch an der gewöhnlich freien vierten Seite eine Mauer, die dann durchbrochen ist, um den nöthigen Zugang in das Innere des Stadelraumes zu gestatten. Alle Stadeln dienen zum oxydirenden Rösten von Erzen und Hüttenproducten. Die Saigerheerde, deren nähere Einrichtung, sich nicht gut ohne Zeichnung deutlich machen lässt, werden beim Saigerprocess (s. d.) angewendet. — Heerdöfen mit Gebläse finden bei einigen der

wichtigsten metallurgischen Prozesse ihre Anwendung, nämlich beim Frischen des Eisens, Gaarmachen des Kupfers und Feinbrennen des Silbers, in allen drei Fällen also bei oxydirenden Schmelzungen, welche die Reinigung der betreffenden Metalle von beigemischten fremden Bestandtheilen zum Zwecke haben. Die Einrichtung eines Eisenfrischherdes findet man unter Eisen, Gewinnung (Bd. II. S. 730.), die eines Kupfergaarherdes ist unter Kupfer, Gewinnung, nachzusehen. Ein Silberfeinbrennherd besteht ganz einfach in einem gemauerten Unterbau, welcher zur Aufnahme des Testes dient. Man sehe den Artikel Abtreiben, Bd. I, S. 89.

Th. 8.

Hefe (*Bärme, levure, barm, yeast*). Wenn man eine Zuckerlösung, welche eiweißartige Stoffe gelöst enthält, z. B. den Saft von Trauben oder einen Malzauszug, bei einer Temperatur zwischen 5° und 30° sich selbst überlässt, so trübt sich dieselbe und es scheidet sich ein fester Körper aus, gleichzeitig zerfällt der Zucker in Alkohol und Kohlensäure. (Siehe den Art. Gährung).

Die hierbei abgeschiedenen Körper bezeichnet man allgemein mit dem Namen Hefe, und man unterscheidet je nach der Natur der Flüssigkeit, aus der sie sich abgeschieden, Bierhefe, Weinhefe etc. Die an der Oberfläche der gährenden Flüssigkeit sich ansammelnde Hefe nennt man Oberhefe, die auf dem Boden des Gefäßes abgeschiedene, Unterhefe. Die Hefe besitzt im höchsten Grade die Eigenschaft, Zuckerwasser, womit man sie in Berührung bringt, in Gährung zu versetzen, und im Falle aufser Zucker auch schwefel- und stickstoffhaltige Körper in der Flüssigkeit enthalten sind, so nimmt die Hefe beträchtlich an Masse zu.

Die Bierhefe, so wie sie sich abscheidet, ist ein grauer schäumender Brei, von eigenthümlichem, säuerlichem Geruch, bitterem Geschmack und saurer Reaction. Nach den Untersuchungen von Cagniard-Latour, Schwan, Kützing, Quevenne, Mitscherlich und Blondeau besteht die Bier- und Weinhefe aus kleinen Kügelchen oder Bläschen (Zellen), die mit einem flüssigen Inhalt angefüllt sind. Dieselben besitzen meist eine etwas ovale Form und eine wechselnde Gröfse, die von den kleinsten beobachtbaren Dimensionen bis zu 0,01<sup>mm</sup> steigen. Sie sind entweder einzeln oder in Haufen oder Ringen (Rosenkränzen) vereinigt. Nach Mitscherlich<sup>1)</sup> kann man bei der Bierhefe zwei verschiedene Formen unterscheiden. Die eine findet sich bei der Unterhefe und sie vermehrt sich bei einer Temperatur über 0° und unter 7°, am schönsten findet man sie bei dem bairischen Bier, die andere Form dagegen lässt sich am besten bei dem Weisbier beobachten, sie vermehrt sich besonders bei 25° und etwas darunter. Bringt man eine einzelne derartige Hefenzelle in einem Malzauszug unter das Fadenkreuz eines Mikroskops, so beobachtet man nach einiger Zeit eine Ausbauchung an irgend einer Stelle der Wand der Zelle, die erst wie ein Pünktchen erscheint und allmählig bis zu der Gröfse der Mutterzelle zunimmt. Dasselbe wiederholt sich an der Mutterzelle sowohl als an der Tochterzelle, so dass nach einiger Zeit ein Haufwerk von einzelnen, an einanderhängenden Zellen entstanden ist. M. sah innerhalb drei Tagen aus einer Zelle 30 Zellen entstehen, die 6 verschiedene Generationen bildeten. Jede einzelne Zelle enthält eine klare Flüssigkeit in einer Haut eingeschlossen, so dass keine

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Chemie, Bd. I. S. 371.

Verbindung der Flüssigkeit zwischen den einzelnen Zellen stattfindet. Einige Zeit nachdem die Zelle die gehörige Gröfse erreicht hat, bilden sich im Innern derselben Kügelchen aus, die sich zuweilen rasch bewegen, zum Beweise, dass sie in einer Flüssigkeit schwimmen. Nach längerer Zeit ändert sich der ganze Inhalt der Zelle zu solchen Kügelchen um, die sich manchmal zusammenlegen, so dass die Wand der Zelle als eine ganz dünne Hülle getrennt vom Inhalt erscheint. Bei der Unterhefe dagegen beobachtet man nie, dass sich an einer Zelle eine andere entwickelt, sondern sie besteht aus einer Menge einzelner Zellen von der verschiedensten Gröfse, die indessen von den Zellen der Oberhefe nicht verschieden sind. M. hält es für wahrscheinlich, dass sie sich auf die Weise vermehren, dass eine Zelle platzt und aus jedem Körnchen des Inhaltes sich eine neue Zelle bildet.

Nach der Untersuchung von Blondeau<sup>1)</sup> enthält die Bierhefe zwei verschiedene solche Zellen, welche er als Pilze betrachtet, nämlich *toroula cerevisiae* und *penicillum glaucum*. Die *toroula cerevisiae* bildet durchsichtige Kugeln, die sich mit großer Schnelligkeit vermehren, aber stets getrennt bleiben und sich nicht zweigförmig ausbreiten; ihr Durchmesser beträgt im Mittel 0,01<sup>mm</sup>. *Penicillum glaucum* findet sich zugleich damit in der Form von Kugeln vor, die höchstens einen Durchmesser von  $\frac{1}{400}$ <sup>mm</sup> haben; beide Pilze lassen sich durch Filtration trennen, indem letztere durch ein Filter gehen, auf dem erstere bleiben. *Penicillum* vermehrt sich zuerst in der Form von Kügelchen, die sich aber bald verlängern und sich zu Verästelungen vereinigen. Bringt man zu den, durch das Filter gegangenen Kügelchen von *penicillum* Zucker, so entstehen bald die Verzweigungen und der Zucker geht in Milchsäure über. Die auf dem Filter gebliebene *toroula* führt denselben Zucker rasch in Alkoholgährung über. Dasselbe *penicillum* veranlasst, nach Blondeau, den Uebergang der Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoffgas, sowie den des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak. Die Keime dieser Pilze sind, nach Blondeau, im Mehl, Traubensaft etc. nachweisbar.

Die frische Bierhefe zersetzt ferner Wasserstoffsperoxyd schnell unter Gasentwicklung.

Die chemische Zusammensetzung der Hefe wurde hauptsächlich von Schlossberger<sup>2)</sup> und Mulder<sup>3)</sup> untersucht. Ersterer wandte hierbei theils Oberhefe theils Unterhefe an, welche sich in chemischer Hinsicht nicht von einander unterscheiden liefsen. Dieselbe wurde mit Wasser angerührt, absetzen gelassen und durch feine Leinwand geseiht, durch welche die Hefezellen mit Leichtigkeit durchgehen. Die mit Wasser ausgewaschenen Hefezellen wurden endlich noch mit Weingeist und mit Aether behandelt. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanz war hiernach (C=75).

	Oberhefe		Unterhefe	
Kohlenstoff	49,6	49,4	47,6	47,5
Wasserstoff	6,5	6,7	6,3	6,7
Stickstoff	11,8	12,4	9,8	9,8
Sauerstoff	31,5	31,1	36,3	36,0
	100,0	100,0	100,0	100,0

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. XII. 254.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XLI. S. 193.

<sup>3)</sup> Mulder's physiologische Chemie, übersetzt von Kolbe, S. 50.

Außerdem enthielt die Hefe Schwefel, der sich durch Kochen mit Kali in Schwefelkalium verwandeln liefs, und 2,5 bis 3,5 Proc. Asche.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Hefe mit der von andern Chemikern gefundenen, so ergeben sich grofse Verschiedenheiten, welche beweisen, dass die Hefe je nach der Dauer der Gährung verschieden zusammengesetzt ist und dass sie zugleich mit dem Zucker eine fortwauernde Veränderung erleidet. Dies giebt sich besonders durch den Stickstoffgehalt zu erkennen, der nach Dumas 15 Proc., nach Mitscherlich 10 Proc. und nach Marcey nur 7 Proc. beträgt. Es ist ferner schon von Döbereiner und Thénard nachgewiesen, dass der Stickstoffgehalt der Hefe bei der Gährung in Form von Ammoniak austritt. Der bei einem Ueberfluss von Zucker bleibende Hefenrückstand (*Hordeïn*), der keine Gährung mehr verursacht, ist stickstofffrei.

Die mikroskopische Untersuchung hatte schon gezeigt, dass die Hefe aus zwei verschiedenen Substanzen zusammengesetzt ist und es gelang Schlossberger, dieselben auf chemischem Wege zu trennen. Durch Behandlung mit sehr verdünnter Kalilauge löste sich der innere Theil auf, während die Hülle ungelöst zurückblieb. Durch Säuren liefs sich die gelöste Substanz in weifsen Flocken ausfällen; sie war nach dem Trocknen spröde, hornartig, gelb; löslich in Essigsäure. Die Zusammensetzung derselben nähert sich der des Caseïns der Buttermilch nach Mulder.

	Hefensubstanz	Caseïn
Kohlenstoff	55,1 —	54,4
Wasserstoff	7,5 —	7,3
Stickstoff	14,0 13,7	14,0
Sauerstoff	23,4 —	24,3
	<u>100,0</u>	<u>100,0</u>

Die Hülle der Zelle zeigte dagegen das Verhalten und die Zusammensetzung der Holzfaser (Cellulose). Sie wird weder von Alkalien noch von etwas verdünnten Säuren angegriffen, durch langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure aber in Zucker übergeführt. In 100 Th. fand Schlossberger 44,7 Kohlenstoff 6,6 Wasserstoff, und 8,7 Sauerstoff. Diesen Zahlen nach nähert sich die Zellenmembran der Hefe dem Skelett der Flechten und Schwämme. Der Kohlenstoffgehalt ist nur wenig (0,3 Proc.) gröfser als der des Amylums.

Die Asche der Bierhefe wurde von Mitscherlich analysirt, sie enthält in 100 Theilen.

	Frische Oberhefe v. d. Presshefenberei- t.	Unterhefe
Phosphorsäure . . . . .	41,8	39,5
Kali . . . . .	39,5	28,3
Phosphors. Magnesia: $PO_5 \cdot 2MgO$ .	16,8	22,6
Phosphorsaurer Kalk: $PO_5 \cdot 2CaO$ .	2,3	9,7
Aschenprocente . . . . .	<u>7,65</u>	<u>7,51</u>

Durch Auswaschen mit kaltem Wasser verliert die Hefe nur wenig von ihrer Wirkung; das Waschwasser selbst bringt Zuckerwasser nicht in Gährung, aufser nach längerer Zeit, wahrscheinlich in Folge einer neuen Zellenbildung. Kocht man die Hefe dagegen 4 oder 5 Minuten mit Wasser, so hat sie die Eigenschaft, Gährung zu erregen, verloren und erlangt sie erst nach 12—15 Stunden wieder, und zwar in weit gerin-



gerem Grade wie früher (*Quevenne*). Durch Austrocknen bei 100° in der Art, dass sie brüchig wird, verliert sie sehr viel an Kraft, aber sie setzt noch Zuckerwasser in Gährung (*Quevenne*) (nach längerer Zeit?). Setzt man die Hefe mehrere Stunde einer Temperatur von — 12° aus, so verliert sie dadurch nicht merklich an Stärke. Durch bloßes Stehenlassen für sich nimmt ihre Wirkung auf Zuckerwasser allmählig ab und ist nach mehreren Tagen vollständig verschwunden. Starker Alkohol, Creosot, Mineralsäuren, Oxalsäure, Blausäure, Sublimat, Quecksilberoxyd, sowie Alkalien verhindern die Wirkung der Hefe; arsenige Säure und Gerbstoff, Alaun, Bleizucker schwächen zwar die Kraft der Hefe, ohne jedoch den Eintritt der Gährung zu verhindern. Viele Salze, z. B. schwefelsaures Kali, essigsaures Natron, Calomel etc. scheinen sich ganz indifferent zu verhalten; geringe Mengen vegetabilischer Säuren, z. B. von Weinsäure, wirken dagegen vortheilhaft auf die Beschleunigung der Gährung ein.

Was die Natur der Hefe betrifft, so ist man jetzt darüber fast ganz einstimmig, dass sie nicht zur Klasse der Thiere (*Mycoderma* nach *Desmazières*) gerechnet werden darf, sondern dass sie als einfachste Zelle die niedrigste Stufe in der Pflanzenwelt einnimmt. Gewöhnlich bezeichnet man daher diese Zelle mit dem Namen Hefepilz.

Dagegen wird die Wirkungsweise der Hefe auf sehr verschiedene Weise erklärt. So lange man noch die Hefenzellen als Thiere ansah, erklärte man das Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure als eine Folge der Verdauung in dem Körper des Thiers. Auch jetzt, wo man die Hefe als Pflanze betrachtet, schreibt man die Wirkung derselben der Lebenskraft zu, welche schwache Verwandtschaften zwischen verschiedenen Atomgruppen aufzuheben im Stande ist (*Blondeau*); aber es ist dies doch nur in dem Falle denkbar, dass eines der Zersetzungsproducte als Material zur Entwicklung der Pflanze (als Nahrung) aufgenommen würde. *Berzelius* und *Mitscherlich* erklären die Wirkungsweise der Hefe durch den Namen katalytische Kraft, oder Contactwirkung; sie schreiben demnach der Hefe eine eigenthümliche, unbekannte Kraft zu, wodurch indessen Nichts erklärt ist.

*Liebig* hat zuerst die Wirkungsweise der Hefe mit der verschiedener anderer Körper aus der organischen und unorganischen Chemie durch ein gemeinsames Band verbunden, indem er einen bekannten Satz der Mechanik auf die chemischen Erscheinungen anwandte, dass nämlich jedes in Bewegung gesetzte Atom, seine eigene Bewegung einem andern Atom mittheilen kann, dass sich in Berührung damit befindet, im Falle der Widerstand (die Verwandtschaft), der sich der Bewegung entgegensetzt, nicht hinreicht um sie aufzuheben.

Es findet demnach eine Uebertragung des Zustandes der Bewegung, in dem sich die Hefe befindet, auf den Zucker Statt, die Elemente ordnen sich zu neuen einfacheren Verbindungen, deren Widerstand die Kraft der Hefe aufhebt.

Diese Erklärung ist ganz unabhängig von der Form der Hefe, denn zu welcher Klasse von Körpern man auch immer die Hefe rechnen mag, und dies wird nur von dem Orte, wohin man die Grenzsteine setzt, abhängen, so viel ist eine unwiderlegliche Thatsache, dass dieselbe sich in einem fortwährenden Zustande der Umsetzung (der Bewegung) befindet und dass mit dem Aufhören derselben auch die Fähigkeit, Gährung zu erregen, verschwunden ist.

Lüdersdorf hat einen Versuch angestellt, der beweisen sollte, dass die Form der Hefe das Bedingende ihrer Wirkung sey, indem er zeigte, dass die mit Wasser zermalmte Hefe, in welcher sämtliche Zellen zerstört waren, keine Gährung mehr in Zuckerwasser hervorbrachte. Es ist jedoch von Schmidt nachgewiesen worden <sup>1)</sup>, dass in Folge der Einwirkung der Luft auf die zertheilte Hefe, bei der erforderlichen langen Dauer des Reibens, die Hefe eine Aenderung in der Zusammensetzung erleidet, so dass die zerriebene Hefe nur den vierten Theil des Stickstoffgehalts der unzerriebenen enthält. Die zermalmte Hefe erregt dagegen Milchsäuregährung, ohne Entwicklung von Kohlensäure.

Es ist erwähnt worden, dass die Wirksamkeit der Hefe beim Aufbewahren abnimmt, sie geht nach einiger Zeit in stinkende Fäulniss über und hat in diesem Zustande die Eigenschaft, ganz wie faulender Käse, Zucker in Milchsäure überzuführen.

Die Hefe besitzt eine ausgedehnte Anwendung in den Gewerben, wie z. B. bei der Bier- und Brantweinfabrikation, Brotbereitung etc. (siehe Art. Bier, Brantwein, Brot). Obgleich nämlich die Zucker und eiweißartige Stoffe enthaltenden Flüssigkeiten durch Stehenlassen bei Luftzutritt von selbst Hefe abscheiden und in geistige Gährung übergehen, so beschleunigt man dieselbe doch wesentlich durch Zusatz von Hefe, so dass dieselbe für die Fabrikation von Bier und Brantwein unentbehrlich ist. Die Gährung des Traubensaftes dagegen lässt man freiwillig eintreten, ohne dass man Hefe zusetzt.

Hauptsächlich ist es die Bierhefe, die eine beträchtliche Anwendung erleidet und zwar in dem Zustande, wie sie sich aus der Bierwürze abgeschieden hat. Da dieselbe indessen sehr bald ihre Wirksamkeit verliert, und nicht überall frisch zu haben ist, so wendet man in der Presshefe oder trockenen Hefe, ein Mittel an, das die Bierhefe fast in allen Fällen ersetzen kann. Die Darstellung der Presshefe aus der Brantweinmaische macht einen bedeutenden Nebenzweig der Brantweimbrennerei aus und geschieht auf folgende Weise. Man maischt Roggenschrot mit Gerstenmalzschrot auf gewöhnliche Weise ein und kühlt die Maische mit dünner Schlempe. Auf 100 Pfd. Schrot setzt man nun  $\frac{1}{2}$  Pfd. kohlen-saures Natron zu, hierauf  $\frac{3}{8}$  Pfd. Schwefelsäurehydrat, mit Wasser verdünnt, und setzt mit Hefe die Flüssigkeit in Gährung. Aus der stark gährenden Flüssigkeit nimmt man mittelst eines Schaumlöffels die Hefe ab, schlägt sie durch ein Haarsieb oder ein leinenes Tuch und lässt das Durchgegangene in kaltem Wasser absitzen. Man rührt den Absatz mehrmals in kaltem Wasser auf und presst denselben endlich bis er einen steifen knetbaren Teig bildet. Die Presshefe besitzt einen angenehmen obstartigen Geruch und erhält sich an kühlen Orten 2—3 Wochen lang. 100 Pfd. Schrot geben 6—8 Pfd. Presshefe.

Anstatt Bierhefe hat man noch eine Menge von anderen, sogenannten künstlichen Gährungsmitteln zur Brantweimbrennerei und Bierbrauerei vorgeschlagen, die sich alle darauf gründen, dass man zuerst einen kleinen Theil der in Gährung zu versetzenden Flüssigkeit (Maische) mit etwas Hefe für sich in Gährung bringt und die in voller Gährung befindliche Flüssigkeit zu der ganzen Masse der Maische zusetzt.

Stkr.

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LXI. S. 171.

Heizmaterial, Heizmittel siehe Brennmaterial und Gichtgase.

Helen und

Helenen s. Helenin.

Helenen-Schwefelsäure s. Helenin.

Helenin. In der Alantwurzel (*Inula Helenium L.*) haben Geoffroy und Lefebure einen flüchtigen, krystallisirbaren Stoff entdeckt, welcher von Dumas<sup>1)</sup> analysirt und von Gerhardt<sup>2)</sup> genauer untersucht und mit dem Namen Helenin belegt wurde.

Das Helenin erfüllt in Gestalt von krystallinischen Erhabenheiten das Innere der kleinen, schon mit bloßen Augen wahrnehmbaren Höhlungen der Wurzel und wird daraus am besten durch Behandlung mit heißem Alkohol, den es nach dem Verdunsten zurückläßt, weniger vortheilhaft durch Destillation mit Wasser erhalten. Es krystallisirt in vierseitigen, weißen Prismen, von schwachem Geruch und Geschmack, ist leichter als Wasser und darin unlöslich; von Alkohol und Aether wird es dagegen reichlich aufgenommen; in ätherischen Oelen löst es sich in jedem Verhältniss. Schmilzt bei 72°, siedet bei 275—280° und wird hierbei mehr oder weniger verändert. Das längere Zeit im Schmelzen erhaltene Helenin erstarrt beim Erkalten ähnlich wie Colophonium. Beim Erwärmen löst es sich in Kalilauge und wird durch Salzsäure wieder unverändert abgeschieden. Durch Kalihydrat wird es beim Erhitzen zersetzt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich und wird durch Wasser wieder gefällt; beim Erhitzen schwärzt sich die Lösung unter Entwicklung von schwelliger Säure. Mit rauchender Schwefelsäure bildet Helenin eine dunkelrothe Masse, welche auf Wasserzusatz unter Abscheidung harter Flocken grün wird; die wässrige Flüssigkeit enthält eine gepaarte Schwefelsäure — Heleninschwefelsäure — welche mit Baryt ein bitteres, in Wasser leicht lösliches Salz bildet, das beim Abdampfen zersetzt wird. Salzsäuregas wird von Helenin in großer Menge aufgenommen, wobei es unter violetter Färbung flüssig wird.

Dumas gelangte durch die Analyse des Helenins zu der Formel  $C_{14}H_9O_2$ , Gerhardt stellte anfangs dafür die Formel  $C_{15}H_{10}O_2$ , später aber  $C_{42}H_{28}O_6$  auf, welche letztere Formel am besten mit den Analysen übereinstimmt.

	Gerhardt. Dumas.			
42 Aeq. Kohlenstoff	3150	76,83	76,2—76,8	76,3
28 „ Wasserstoff	350	8,54	8,5— 8,8	8,8
6 „ Sauerstoff	600	14,63	—	—
	4100	100,00		

Verwandlungen des Helenins. a. Durch Chlor. Nach der ersten Angabe Gerhardt's wird im Wasserbade erwärmtes Helenin in der Weise von trockenem Chlorgas zersetzt, dass Salzsäure frei wird; der Rückstand bildet, nachdem er in Alkohol gelöst war, ein gelbes Pulver, das unter Entwicklung von Salzsäure leicht schmilzt, in Aether leicht,

<sup>1)</sup> Annal. d. Pharm. Bd. XV. S. 158.

<sup>2)</sup> Annal. de chim. et de phys. 2e sér, LXXII, 163, und 3e sér, XII, 188, so wie Annal. der Pharm. XXXIV. 192.

in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefert es viel Naphtalin. Gerhardt gab ihm anfangs die Formel  $C_{15}H_{10}Cl_2O_2$ , später dagegen  $C_{42}H_{28}Cl_4O_6$ , denen eine sehr verschiedene Zusammensetzung entspricht. Beide Formeln erklären nicht das Auftreten von Salzsäure, wenn dies nicht etwa in Folge einer weiteren Zersetzung geschieht.

b. Durch Salpetersäure. Beim Erhitzen von Helenin mit mäsig concentrirter Salpetersäure löst es sich auf und beim Eingießen der Lösung in Wasser scheidet sich ein gelbes Harz aus — Nitrohelenin — welches sich in Ammoniak mit rother Farbe löst und durch Säuren wieder gallertartig gefällt wird. Blei und Silbersalze werden von dieser Lösung unvollständig gefällt. In Alkohol und Salpetersäure löst es sich leicht auf, durch einen Ueberschuss der letzteren wird es in Oxalsäure verwandelt. Bei einer Verbrennung erhielt Gerhardt Zahlen, welche mit der Formel  $C_{15}H_9(NO_4)O_2$  übereinstimmten. Später wurde dieses Product nicht angeführt.

c. Durch wasserfreie Phosphorsäure. Helenin liefert bei der Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure in der Vorlage eine gelbliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und schwach nach Aceton riecht. Es ist dieselbe ein Kohlenwasserstoff, welchen Gerhardt Helenen nennt. Im reinen Zustande ist derselbe farblos, von scharfem Geschmack, brennt mit rufsender Flamme, siedet gegen 200°, und befleckt Papier. Nach der ersten Angabe besitzt es die Formel  $C_{15}H_8$ , entsteht mithin aus Helenin durch bloßes Austreten von Wasser. Nach der späteren Mittheilung kommt ihm die Formel  $C_{33}H_{26}$  zu, so dass bei seiner Bildung neben Wasser auch Kohlenoxydgas austritt:

$$C_{42}H_{28}O_6 = 4 CO + 2 HO + C_{33}H_{26}$$

Beim Erwärmen von Helenen mit rauchender Schwefelsäure löst es sich mit rothbrauner Farbe auf, und die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit giebt beim Sättigen mit kohlen-saurem Baryt ein äußerst bitteres, in Wasser lösliches Barytsalz, das sich nicht in Krystallen erhalten lässt. Gerhardt nennt es helenenschwefelsaurer Baryt. Nach einer Baryt- und Wasserstoffbestimmung giebt ihm Gerhardt die Formel:  $C_{38}H_{25}S_2O_5 \cdot BaO$ .

d. Durch Kali-Kalk. Beim Erhitzen von Helenin mit Kali-Kalk auf 250° entweicht Wasserstoffgas und der in Wasser gelöste Rückstand lässt auf Zusatz von Salzsäure gelbliche, klebrige Flocken fallen, welche sich in Ammoniak lösen. Stkr.

#### Helenin-Schwefelsäure s. Helenin.

Helicin I. ist von Figuiet ein Stoff<sup>1)</sup> genannt, welchen er als den medicinisch wirksamen der *Helix pomatia* betrachtet. Er zog ihn mit Alkohol aus, glaubt jedoch, dass er noch mit Fett verunreinigt gewesen sey. Nähere Untersuchungen darüber fehlen. Md.

Helicin II. nennt Piria nach *Salix Helix*, der Pflanze, woraus das Salicin dargestellt wird, das Product der Einwirkung schwacher Salpetersäure auf Salicin.

Formel des krystallisirten Salicins:  $C_{52}H_{35}O_{31} = 2 (C_{26}H_{16}O_{14}) + 3 aq.$

<sup>1)</sup> Journ. Chem. med. VI. 113.

## Zusammensetzung:

52 Aeq. Kohlenstoff . . .	3900,0 . . .	52,44
35 " Wasserstoff . . .	437,5 . . .	5,88
31 " Sauerstoff . . .	3100,0 . . .	41,68
1 Aeq. Helicin, . . .	7437,5 . . .	100,00

Man mengt, nach Piria's Vorschrift, einen Theil gepulvertes Salicin mit zehn Theilen Salpetersäure von 1,16 specif. Gew., schüttelt das Gemisch öfter um, und lässt es ruhig stehen. Nach 24 Stunden ist Alles aufgelöst, die gelbe Flüssigkeit riecht deutlich nach salicyliger Säure (Salicylwasserstoff). Bald darauf setzt sie Krystalle ab, die sich sehr schnell vermehren und die ganze Flüssigkeit erfüllen. Diese sind das Helicin, welches etwa  $\frac{2}{3}$  der angewendeten Menge des Salicins beträgt. Gewöhnlich bilden sich kleine Quantitäten einer stickstoffhaltigen, das Eisenchlorid blutroth färbenden Säure, welche Piria Anilotinsäure genannt, aber bis jetzt nicht weiter beschrieben hat. Um es davon zu befreien, wird es mit Aether behandelt, und der Rückstand aus heifsem Wasser krystallisirt. Es darf in der Lösung keine Einwirkung auf Eisenchlorid äußern. Bei der Bildung des Helicins findet keine Gasentwicklung Statt; die Flüssigkeit enthält jedoch salicylige Säure aufgelöst, die nach Neutralisation der Salpetersäure mit Marmor daraus abdestillirt werden kann.

Dies Product entsteht ohne Zweifel erst durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das bereits gebildete Helicin.

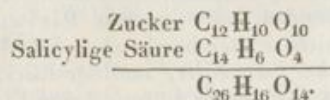
Das Helicin ist ein stickstoffreicher, neutraler Körper, der sich nicht mit Basen vereinigt, und weder auf Eisenchlorid noch auf essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum oder Chlorkalium eine Reaction äußert. Es krystallisirt in weissen Nadeln, zu Büscheln vereinigt; es ist geruchlos, von schwach bitterm Geschmack; in kaltem Wasser wenig löslich braucht es bei 80° C. 64 Thle. Wasser; in siedendem löst es sich in solcher Menge, dass die Lösung beim Erkalten vollkommen erstarrt. Weingeist löst es leichter als Wasser, in Aether ist es unlöslich. Anhaltendes Sieden zerlegt die wässrige Lösung nicht.

Bei 100° lässt es 4,5 Proc. Krystallwasser (3 Aequivalenten HO entsprechend) fahren, und erhält ein mattes Ansehen; bei etwa 175° schmilzt es zu einer ölähnlichen Flüssigkeit, welche zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. Wird die Flüssigkeit längere Zeit in Oelbade erhitzt, so stößt sie nebst Wasserdämpfen den Geruch nach salicyliger Säure aus, und erstarrt alsdann nicht mehr so leicht, bis sie endlich bei fortgesetzter Schmelzung nach dem Erkalten bis zu der gewöhnlichen Temperatur gar nicht mehr krystallisirt, sondern langsam zu einer harzartigen Masse erhärtet. Diese so veränderte Masse wird weder von Wasser noch von Alkohol aufgelöst; gegen Kali verhält sie sich wie unverändertes Helicin; mit sehr verdünnter Salzsäure gekocht zersetzt sie sich zum Theil und entwickelt salicylige Säure; der größte Theil verwandelt sich wieder in unverändertes Helicin. Bei der trocknen Destillation giebt das Helicin viel salicylige Säure und glänzende Kohle.

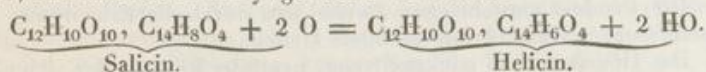
Die fixen Alkalien und alkalischen Erden bewirken in der Kälte nur eine größere Auflöslichkeit des Helicins in Wasser; bei höherer Temperatur zerlegen sie es und bilden salicylige Säure, die sich mit der Base verbindet.

Concentrirte Säuren zerlegen das Helicin in salicylige Säure und Zucker, welcher nach Neutralisation mit kohlensaurem Bleioxyd durch Weingeist ausgezogen werden kann. — Durch Synaptas wird das Helicin augenblicklich zerlegt; die Flüssigkeit färbt Eisenchloridlösung sogleich violett, und nach einigen Stunden erhält man durch Destillation die ganze Menge salicylige Säure, welche die angewendete Menge des Helicins geben kann. Aus der Flüssigkeit kann man nach Coagulation des Synaptas Traubenzucker gewinnen. Auch Bierhefe zersetzt das Helicin, wobei jedoch der Zucker gleichfalls in Gährung übergeht.

Das Helicin ist also, wie auch die Analyse erweist, eine Verbindung von Zucker und salicyliger Säure, daher es auch das Licht ganz ähnlich wie das Salicin polarisirt. Seine Zusammensetzung kann demnach durch die rationelle Formel:  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ,  $C_{14}H_6O_4$  ausgedrückt werden.



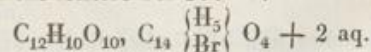
Von dem Salicin unterscheidet es sich durch 2 H, welche es weniger enthält. Seine Bildung wird dadurch erklärt, dass die Salpetersäure dem im Salicin enthaltenen Saliretin ( $C_{14}H_8O_4$ ) 2 Aeq. Wasserstoff entzieht, und dasselbe in salicylige Säure verwandelt.



Bei gehöriger Verdünnung der Salpetersäure wird der in dem Salicin enthaltene und mit Saligenin verbundene Zucker nicht zerlegt, sondern bleibt in Verbindung mit der nun erzeugten salicyligen Säure; durch stärkere Säure wird auch der Zucker zerstört, und es treten dann nur die Oxydationsproducte der salicyligen Säure auf, zum Theil in Verbindung mit den Elementen der Salpetersäure, und bilden nach einander die Anilotinsäure, die Indig- und die Picrinsalpetersäure.

Substitutionsproducte des Helicins. Durch Behandlung des Helicins mit Chlor und Brom, welche unter Bildung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure lebhaft darauf einwirken, entstehen chlor- und bromhaltige Verbindungen, welche dem Helicin in ihren chemischen Eigenschaften sehr nahe stehen, und als Helicin betrachtet werden können, worin 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor oder Brom vertreten ist.

Bromhelicin:  $C_{26}H_{15}BrO_{14} + 2 \text{ aq.}$ , entsteht durch Schütteln von Helicin mit bromhaltigem Wasser, welches so lange fortgesetzt wird, als sich letzteres noch entfärbt. Das Helicin verwandelt sich dabei in eine gallertartige Masse, welche ausgepresst und in siedendem Wasser gelöst, beim Erkalten wieder zur Gallerte wird, die zu einem schmutzig weißen Pulver eintrocknet. Es ist als eine Verbindung von 1 Aeq. Traubenzucker mit 1 Aeq. bromsalicyliger Säure und 2 Aeq. Krystallwasser anzusehen, welche letztere bei  $100^{\circ} \text{ C.}$  entweichen:



Es verhält sich übrigens dem folgenden Chlorhelicin sehr ähnlich.

Chlorhelicin:  $C_{26}H_{15}ClO_{14}$ . Wird Helicin in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche mit Wasser geschüttelt, und das Chlor so oft er-

neuert, bis die Farbe desselben nicht mehr verschwindet, so verwandelt es sich unter Aufblähen in eine durchsichtige gallertartige Masse, welche unreines Chlorsalicin ist. Dasselbe, zwischen Leinwand ausgepresst, darauf mit destillirtem Wasser gewaschen und in siedendem Wasser gelöst, schieft beim Erkalten der Lösung in kleinen weissen, den Krystallen des Helicins sehr ähnlichen Nadeln an, mitunter erstarrt auch die ganze Flüssigkeit wieder zu einer amorphen kleisterähnlichen Masse.

In beiden Formen enthält es verschiedene Mengen Krystallwasser. Es schmeckt bitter, ist in kaltem Wasser schwer, leicht in heissem wie auch in Weingeist auflöslich. Kali zerlegt es in der Hitze in Zucker und chlorsalicylignsaures Kali; auf gleiche Weise wird es durch Säuren zersetzt; die chlorsalicylige Säure  $(C_{14}H_5ClO_4)$  entweicht beim Kochen, und setzt sich in farblosen Nadeln in dem Retortenhalse an. Synaptas zerlegt das Chlorhelicin langsamer, aber ganz ähnlich wie das Helicin. Es besteht analog dem Bromhelicin aus 1 Aeq. Zucker und 1 Aeq. chlorsalicyliger Säure =  $C_{12}H_{10}O_{10}$ ,  $C_{14}H_5ClO_4$ ; im krystallisirten Zustande enthält es wahrscheinlich 1 Aeq., im gallertartigen 2 Aeq. Wasser.

Durch Behandeln von Helicin, welches in Alkohol gelöst ist, mit Chlorgas, erhält man einen pulverförmigen weissen Niederschlag, der die Zusammensetzung des wasserfreien Chlorhelicin hat,  $C_{26}H_{15}ClO_{14}$ , aber in Wasser und Alkohol unlöslich ist, auch weder durch Synaptas, noch durch Alkalien oder Säuren in Zucker und chlorsalicylige Säure zerlegt wird. Es ist mit dem wasserfreien Chlorhelicin isomerisch <sup>1)</sup>.

Md.

**Helicoïdin.** Löst man Salicin in Salpetersäure von 1,09 spec. Gew., so erhält man aus der Masse nach einigen Tagen Krystalle, welche dem Helicin sehr ähnlich sind, indessen aufser dem Zucker und salicyliger Säure noch unverändertes Saligenin enthalten. Um sie von letzteren zu reinigen, genügt es, sie durch Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden Salpetersäure zu befreien, und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Piria nenn die Verbindung Helicoïdin. Es besteht aus  $C_{52}H_{34}O_{28}$  + 3 Aeq. und ist zusammengesetzt aus

2 Aeq. Zucker . . . . .	$C_{24}H_{20}O_{20}$
1 Aeq. salicylige Säure . .	$C_{14}H_6O_4$
1 Aeq. Saligenin . . . . .	$C_{14}H_8O_4$
1 Aeq. Helicoïdin . . . . .	$C_{52}H_{34}O_{28}$

Synaptas zerlegt es in Saligenin, Zucker und salicylige Säure; ebenso reagiren die Alkalien und die Säuren, welche letzteren das Saligenin durch Wasserentziehung in Saliretin ( $C_{14}H_6O_2$ ) umwandeln.

Das Helicoïdin darf nicht als ein Gemenge des unveränderten Salicins mit Helicin betrachtet werden, da das Salicin von den Alkalien nicht angegriffen werden würde, während hier das Saligenin von Zucker getrennt wird <sup>2)</sup>.

Md.

<sup>1)</sup> Piria in Ann. d. Chem. et de Phys. 3iem. Sér. T. XIV. p. 257. — Journ. für prakt. Chem. XXXVI, 341. — Ann. der Chem. Bd. LVI. S. 64.

<sup>2)</sup> Piria in Ann. der Chem. Bd. LVI. S. 69.

**Heliotrop** (von ἥλιος, Sonne, und τροπή, Wendung) ist der antike Name eines Steines, von welchem Plinius behauptet, dass er unter Wasser dem Sonnenlichte zugewendet mit rothem Widerscheine glänze. Man hat diesen Namen auf eine Chalcedonart übertragen, welche sich durch seladon- oder lauchgrüne Farbe mit eingemengten blutrothen oder gelben Punkten auszeichnet. Jene von Plinius erwähnte Eigenschaft besitzt dieselbe nicht. Der Heliotrop wird zu Ring- oder Schmucksteinen verwendet.

Th. S.

**Helleborin.** Ein harzartiger Körper, welcher mit Alkohol aus der Wurzel von *Helleborus hiemalis* ausgezogen werden kann, nach dessen Verdunsten er als fast weiße, krystallinisch-körnige, weiche, leicht schmelzbare Masse zurückbleibt. Er schmeckt sehr scharf und theilt diesen Geschmack auch dem Wasser mit, in welchem er durch Vermittelung der übrigen Bestandtheile der Wurzel, Zucker, Extract, Stärke und einer stickstoffhaltigen Substanz, etwas auflöslich ist.

Die Wurzel von *Helleborus niger*, mit welcher die obige zuweilen verwechselt wird, enthält ein scharfes, fettes Oel, mit Aether ausziehbar, nach dessen Verdunsten es als weiche, gelbbraune Masse zurückbleibt. Es reagirt sauer, lässt sich leicht verseifen und giebt dann bei der Destillation mit Weinsteinsäure eine flüchtige Säure. An der Luft verliert das Oel allmählig seine Säure und damit auch seine Schärfe. Auf diesem Oele beruht wahrscheinlich die drastisch purgirende Eigenschaft der schwarzen Nieswurzel.

Wp.

#### Helm s. Destillation.

**Helmintholith** (ελμινθ, Wurm, und λιθος, Stein), opalisirender Muschel-Marmor, hat man einen meist dunkel gefärbten Kalkstein benannt, der sich durch das schöne — gewöhnlich rothe und grüne — Farbenspiel der in ihm vorkommenden fossilen Muscheln auszeichnet. Man gewahrt dies besonders an geschliffenen Stücken. Fundorte solchen Muschel-Marmors sind unter anderen in Kärnten, bei Hall in Tyrol u. s. w. Man verarbeitet ihn zu verschiedenen Luxusartikeln.

Th. S.

#### Helonin s. Veratrinharz.

**Helvin** (von *helvus*), röthlich, gelb, in Bezug auf die gewöhnliche Farbe dieses Minerals), tetraedrischer Granat, ist eine wegen ihrer eigenthümlichen Zusammensetzung sehr merkwürdige Mineralspecies. Sie bildet das einzige Beispiel von einer natürlich vorkommenden Verbindung eines Silikates mit einem Schwefelmetalle. Außerdem ist der Helvin durch einen nicht unbeträchtlichen Beryllerdegehalt ausgezeichnet. Er wurde zuerst von Vogel analysirt, welcher Chemiker aber gerade die beiden charakteristischsten Bestandtheile desselben, nämlich Schwefel und Beryllerde, übersah und überdies auch seinen Mangangehalt sehr unrichtig bestimmte. Die genauere Kenntniss der chemischen Constitution des Helvin verdanken wir C. Gmelin<sup>1)</sup>. Derselbe hat zwei Analysen des Helvin ausgeführt, welche folgende Resultate ergaben<sup>2)</sup>.

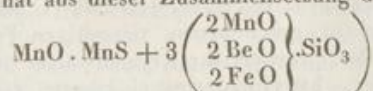
<sup>1)</sup> Poggend. Annal. III. 53.

<sup>2)</sup> Erstes Supplem. zu Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineralogie. S. 70.



	I.	II.
Kieselerde . . . . .	33,26	35,27
Beryllerde . . . . .	12,03	9,47
Eisenoxydul . . . . .	5,56	7,99
Manganoxydul . . . . .	44,68	42,13
Schwefel . . . . .	5,057	(5,057)
Glühverlust . . . . .	1,155	(1,155)
	<hr/> 101,742	<hr/> 101,072

Rammelsberg hat aus dieser Zusammensetzung die Formel



entwickelt. Dieselbe schließt sich besonders an das Resultat der zweiten Analyse. Ob sie aber ein vollkommen richtiges Bild von der chemischen Constitution des Helvin entwirft, ist eine Frage, welche ohne wiederholte Untersuchung nicht beantwortet werden kann. — Der Helvin besitzt einen glasartigen Fettglanz, ist an den Kanten durchscheinend und kommt gewöhnlich von wachs- oder honiggelber, zuweilen aber auch von gelblich brauner, öl-, oliven- und zeisiggrüner Farbe vor. Er pflegt etwas härter als Feldspath zu seyn. Specif. Gew. = 3,1 — 3,3. Findet sich gewöhnlich krystallisirt. Krystallform: Tetraeder. — Chlorwasserstoffsäure zersetzt das fein geriebene Mineral unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und unter Abscheidung gelatinöser Kieselerde. — Am ausgezeichnetsten und in beträchtlichster Menge ist der Helvin bei Schwarzenberg im Sächsischen Erzgebirge vorgekommen. Diese Fundstätte galt lange Zeit für die einzige, bis man den Helvin auch im Brauneisenstein der Breitenbrunner Gegend (in Sachsen) antraf. In neuerer Zeit ist derselbe — wiewohl nur als große Seltenheit — auch in Norwegen (am Hörtekollen, einem Berge im Lierthale unweit Drammen) gefunden worden, und zwar unter ähnlichen Verhältnissen wie zu Schwarzenberg, nämlich begleitet von Granat und verschiedenen Erzen.

Th. S.

Hemipinsäure. Zersetzungsproduct der Opiansäure, von Wöhler<sup>1)</sup> entdeckt.

Formel der bei 100° getrockneten Säure:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_5$ .

Zusammensetzung:

10 Aeq. Kohlenstoff . . .	750,0	. . .	53,10
5 » Wasserstoff . . .	62,5	. . .	4,42
6 » Sauerstoff . . .	600,0	. . .	42,48
	<hr/> 1412,5	. . .	100,00

Sie enthält 1 At. = 7,97 Proc. durch Basen vertretbares Wasser. Die krystallisirte Säure enthält außerdem 2 At. Krystallwasser.

Die Darstellung der Hemipinsäure gelingt am besten auf folgende Weise: Eine siedende Auflösung von Opiansäure in Wasser wird mit Bleisuperoxyd vermischt und verdünnte Schwefelsäure so lange tropfenweise zugesetzt, bis eine Entwicklung von Kohlensäure einzutreten anfängt. Aus der etwas erkalteten Flüssigkeit wird das aufgelöste Blei

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. L. 17.

durch Schwefelsäure gefällt, worauf man das Filtrat zur Krystallisation verdunstet. War noch etwas unzersetzte Opiansäure vorhanden, so scheidet sich diese zuerst ab und es gelingt leicht, die Hemipinsäure durch Umkrystallisiren vollkommen rein zu erhalten.

Da die Opiansäure durch Oxydation aus dem Narcotin entsteht, so kann die Hemipinsäure auch direct aus diesem durch Behandeln mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, mit Braunstein und Salzsäure, und nach Blyth<sup>1)</sup> auch durch Einwirkung von Platinchlorid erhalten werden.

Durch Hinzutreten von 1 At. Sauerstoff zu 1 At. Opiansäure entstehen 2 At. Hemipinsäure:  $O_{20}H_8O_9 + O = 2(C_{10}H_3O_5)$ .

Sie krystallisirt in geschobenen vierseitigen Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche, verliert ihr Krystallwasser schon unter  $100^0$ , röthet Lackmuspapier, hat einen schwach sauren, etwas zusammenziehenden Geschmack, schmilzt bei  $180^0$  und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Schalen sublimirt sie in glänzenden Blättchen, auf Platinblech erhitzt verbrennt sie mit leuchtender Flamme. Sie löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. Wird die heisse wässerige Lösung mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure vermischt, so wird sie zerstört und scheint ganz in Kohlensäure und Wasser zu zerfallen.

Von den Verbindungen der Hemipinsäure mit Basen ist nur das Silbersalz analysirt, es ist ein weißer, in Wasser unlöslicher Niederschlag, dessen Zusammensetzung durch die Formel  $AgO.C_{10}H_3O_5$  ausgedrückt wird.

Die Bleiverbindung bildet ebenfalls einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, der sich aber in essigsaurem Blei auflöst und sich später in durchsichtigen Krystallwarzen abscheidet. Die Verbindung mit Eisenoxyd bildet einen schön orangegelben Niederschlag. Das Ammoniaksalz ist krystallinisch und luftbeständig. *Str.*

**Hemitropie** (von *ήμι*, halb, und *τροπή*, Wendung) ist eine eigenthümliche Art von Zwillingsbildung bei Krystallen, welche durch die Vorstellung erklärt werden kann, dass man sich einen einzelnen Krystall durch eine, in krystallographischer Hinsicht Bedeutung habende Fläche getheilt, und die beiden resultirenden Hälften nach gewissen Gesetzen gegen einander verschoben denkt. Unter den Zwillingskrystallen des Kalkspathes werden solche Hemitropien besonders häufig angetroffen. *Th. S.*

**Hepar.** Mit diesem allgemeinen Namen, der ursprünglich der leberbraunen Farbe der Kalischwefelleber entlehnt ist, sind verschiedene pharmaceutische Präparate belegt:

*Hepar sulphuris Kalinum*, *Kali sulphuratum*, Kalischwefelleber, wird auf verschiedene Weise dargestellt und ist darnach auch in seiner Zusammensetzung verschieden.

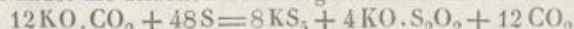
Früher bereitete man Schwefelleber dadurch, dass man in einem bedeckten Tiegel schwefelsaures Kali mit Kohle oder kohlenhaltigen Substanzen reducirte. Man erhielt eine braune, mehr oder weniger mit Kohle verunreinigte, geschmolzene Masse, aus der ersten Schwefelungsstufe des Kaliums =  $KS$  bestehend. Reiner erhält man dieselbe, wenn

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. J. S. 43.

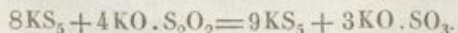
schwefelsaures Kali in der Hitze der reducirenden Wirkung von Wasserstoff ausgesetzt wird, so lange sich Wasser bildet. Gegenwärtig wird die Schwefelleber nicht mehr auf solche Weise dargestellt, sondern die Pharmakopoen lassen vielmehr ein Gemenge von trockenem kohlen-sauren Kali und Schwefel in einem bedeckten Tiegel oder eisernen Gefäße bei gelinder Hitze zusammenschmelzen und, nachdem die Masse angefangen, ruhig zu fließen, dieselbe auf einen reinen Stein oder in einen eisernen Mörser gießen, sobald sie erkaltet ist, gröblich zerstoßen und in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahren. Das Verhältniss von kohlen-saurem Kali und Schwefel wird verschieden vorgeschrieben, bald zu gleichen Theilen, nahezu entsprechend 4 Aeq. kohlen-saures Kali und 16 Aeq. Schwefel, oder 2 Thle. kohlen-saures Kali und 1 Thl. Schwefel, entsprechend 4 Aeq. kohlen-saures Kali und 10 Aeq. Schwefel, mit einem geringen Ueberschusse des ersteren.

Früher glaubte man, der Schwefel verbinde sich direct mit dem Kali und treibe die Kohlensäure aus. Als man nachher in Schwefelleber-lösungen schwefelsaures Kali fand, erklärte man sich die Entstehung desselben durch Zersetzung des Wassers. Man nahm an, ein Theil des Schwefels verbinde sich mit dem Sauerstoff desselben, der andere mit dem Wasserstoff; der entstandene Schwefelwasserstoff bleibe in Verbindung mit dem Schwefelalkali. Wäre diese Erklärung richtig, so müßte man auch in der Auflösung des Einfach-Schwefelkaliums in Wasser Schwefelsäure finden; was aber nicht der Fall ist. Die Wirkung des Schwefels auf Kali oder kohlen-saures Kali (die Kohlensäure entweicht beim Schmelzen) ist vielmehr ganz analog der des Chlors, Broms und Jods. Er oxydirt sich auf Kosten eines Theils Kali zu Schwefelsäure oder unterschwelliger Säure, welche sich mit unzersetztem Kali verbinden. Das reducirt Kalium verbindet sich dann mit einem andern Theile Schwefel zu einem Polysulphuret, entweder  $KS_3$ , wenn man gleiche Theile kohlen-saures Kali und Schwefel genommen, oder  $KS_3$ , wenn das Verhältniss von 2:1 beobachtet ist.

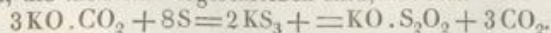
Ob sich in der Schwefelleber Schwefelsäure oder unterschwellige Säure bildet, ist allein von der beim Schmelzen inne gehaltenen Temperatur abhängig. Lässt man das Gemisch von kohlen-saurem Kali und Schwefel bei einer Temperatur zusammenschmelzen, die den Schmelzpunkt des Schwefels nicht sehr übersteigt, so bildet sich nur unterschwelligsaures Kali. Bei gleichen Theilen kohlen-saures Kali und Schwefel findet die Reaction nach folgendem Schema Statt:



Wird aber die Hitze bis zum Rothglühen gesteigert, so setzt sich das unterschwelligsaure Salz in schwefelsaures Kali und Fünffach-Schwefelkalium um:



Bei Anwendung von 2 Thln. kohlen-saures Kali und einem Theil Schwefel, die meistens vorgeschrieben sind, hat man

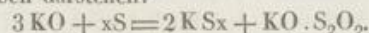


Wird dies Product nun stärker erhitzt, so erfolgt eine Umsetzung des unterschwelligsauren Kalis in derselben Weise wie oben angegeben; zu gleicher Zeit kann aber auch das überschüssige kohlen-saure Kali, welches sich in der Masse befindet, sowohl auf das nun entstandene Fünffach-Schwefelkalium, wie auf das Trisulphuret reducirend einwirken, und unter Entwicklung von Kohlensäure etc. ein niedrigeres Sulphuret,

etwa das Bisulphuret hervorbringen, wodurch die Schwefelleber statt der braunen eine schmutzig grüne Farbe erhält.

Wird Schwefel mit überschüssigem Kalihydrat in gelinder Hitze zusammengeschmolzen, so entweichen Wasserdämpfe, auf der Oberfläche scheidet sich ein weißes Salz ab und beim Erkalten erhält man eine mehr oder weniger rothe Masse, je nach dem Ueberschusse des Kalihydrats. Das weiße Salz ist unterschwelligsaures Kali, die rothe Farbe deutet auf Bildung von Einfach-Schwefelkalium.

Auch auf nassem Wege kann man Schwefelleber oder wenigstens eine Auflösung derselben in Wasser bereiten, dadurch dass man Kalilauge mit Schwefel kocht. Man erhält eine schön gelb gefärbte Flüssigkeit, die Schwefelkalium und unterschwelligsaures Kali enthält. Letzteres lässt sich nachweisen durch Chlorbaryum, welches einen Niederschlag von unterschwelligsaurem Baryt hervorbringt, oder durch Alkohol, welcher das Salz ausscheidet und Schwefelkalium aufgelöst behält, oder endlich durch vorsichtigen Zusatz von essigsaurem Zinkoxyd, bis die Lauge farblos geworden. Nach dem Filtriren und Abdampfen erhält man Krystalle von unterschwelligsaurem Kali. Es ist nicht ermittelt, welche Schwefelungsstufe hierbei gebildet wird, jedenfalls ein Polysulphuret, aber abgesehen davon, lässt sich die Reaction zwischen Schwefel und Kali folgendermassen darstellen:



Hiernach müsste sich in der Auflösung auf 2 At. Schwefelkalium 1 At. unterschwelligsaures Kali befinden. Man findet aber von letzterem immer ein größeres Verhältniss. Dies hat einestheils seinen Grund darin, dass sich das Schwefelkalium während des Kochens durch den Sauerstoff der Luft theilweise oxydirt, andernteils darin, dass das gebildete Polysulphuret Wasser zersetzt, wodurch einerseits Schwefelwasserstoff gebildet wird, welches sich in der That während des Kochens regelmässig entwickelt, andererseits aber Aetzkali, welches nun mit dem überschüssigen Schwefel des Polysulphurets in Wechselwirkung tritt, unterschwelligsaures Kali und Schwefelkalium bildet. Es scheint hier etwas Aehnliches vorzugehen, wie bei der Wechselwirkung von Schwefelbaryum und Wasser. Kleine Portionen Wasser, auf Schwefelbaryum gegossen, lösen anfangs Schwefelbaryum auf, späterhin aber Aetzbaryt, und concentrirt man eine Auflösung von Schwefelbaryum in Wasser durch Kochen, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Aetzbaryt ab. Nehmen wir an, dass das Einfach-Schwefelkalium sich mit Wasser in Aetzkali und Schwefelwasserstoff zersetze, so wird sich beim bloßen Kochen dieser Lösung kein Schwefelwasserstoff entwickeln, weil das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium durch Kochen nicht zersetzt wird und Aetzkali und Schwefelwasserstoff in solchem Verhältniss da sind, dass sie sich gegenseitig sättigen. Setzt man nun aber Schwefel zu, mit andern Worten, bringt man ein Polysulphuret hervor, so wird der Schwefel mit dem Aetzkali unterschwelligsaures Salz und Schwefelmetall bilden und Schwefelwasserstoff nunmehr frei werden.

Eine mit kohlensaurem Natron bereitete Schwefelleber ist nicht gebräuchlich, doch wirken kohlensaures Natron und Schwefel ebenso auf einander wie kohlensaures Kali und Schwefel, nur bedarf es dazu einer etwas höhern Temperatur.

Die Kalischwefelleber aus 2 Th. kohlensaurem Kali und 1 Th. Schwefel ist eine dunkelbraune Masse, welche an der Luft schmutzig

grün wird und leicht zerfließt. Dabei riecht sie nach Schwefelwasserstoff, herrührend von der Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure. Ihr Geschmack ist, ähnlich dem von Schwefelwasserstoffwasser, bitter, zugleich alkalisch. Sie giebt mit 2 Th. kaltem Wasser eine schmutzig grüne Auflösung, welche unter stetem Geruch nach Schwefelwasserstoff an der Luft allmählig farblos wird, indem sich sowohl Schwefel als Kalium oxydiren und unter Abscheidung des im Polysulphuret enthaltenen überschüssigen Schwefels unterschwelligsaures, späterhin auch wohl schwelligsaures und schwefelsaures Kali bilden. In Alkohol löst sich nur das in der Schwefelleber enthaltene Schwefelmetall, das unterschwelligsaure oder schwefelsaure Salz derselben, so wie ein Ueberschuss von kohlensaurem Kali bleiben ungelöst zurück. Versetzt man eine Auflösung von Kalihapat mit verdünnter Säure, so schlägt sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sogenannte Schwefelmilch nieder. Ist der Zusatz der Säure vorsichtig in kleinen Portionen geschehen, so erfolgt bei fernerm Zugiefsen von Säure nach dem ersten weißlichen Niederschlage von Schwefel noch ein gelb gefärbter, herrührend aus der Zersetzung der durch die Säure aus dem unterschwelligsauren Salze abgeschiedenen unterschwelligigen Säure.

Die Kalischwefelleber wird hauptsächlich zu Bädern gebraucht, mit und ohne Zusatz von Säure. Auch innerlich hat man sie angewendet.

*Hepar sulphuris calcareum*, *Calcaria sulphurata*, Kalkschwefelleber.

Auch für dieses pharmaceutische Präparat hat man verschiedene Bereitungsarten. Einige Pharmakopoen lassen ein Gemisch, von 7 Th. Gyps und 1 Th. Kohle oder Kienholz in einem bedeckten Tiegel so lange glühen, bis das Pulver weiß erscheint. Dabei wird der schwefelsaure Kalk durch die Kohle zu Schwefelcalcium (CaS) reducirt und es entweicht Kohlensäure und Wasserdampf. Andere schreiben vor, 1 Th. Aetzkalk mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Schwefel (oder ein Gemisch von 3 Th. Kreide und 1 Th. Schwefel, oder auch von gleichen Theilen präparirter Austerschalen und Schwefel) genau gemengt in einem bedeckten lutirten Tiegel einige Minuten lang der Rothglühhitze auszusetzen. Wie bei der Kalischwefelleber hat hier die angewandte Temperatur und deren Dauer Einfluss auf die chemische Constitution des Präparats. In gelinderem und weniger anhaltendem Feuer bildet sich neben Einfach-Schwefelkalium unterschwelligsaurer Kalk, bei stärkerem und länger fortgesetztem Glühen aber auch schwefelsaurer Kalk. Gewöhnlich findet sich beides.

Die nach einer dieser Vorschriften bereitete Kalkschwefelleber ist ein graues, grauweißes, zuweilen röthliches oder bräunliches Pulver, welches mit Wasser befeuchtet nach Schwefelwasserstoff riecht, alkalisch und schwefelig schmeckt. Von Wasser bedarf sie 500 Th. zur Auflösung. Letztere ist farblos und kann durch Abdampfen im Vacuo zur Krystallisation gebracht werden. Mit Säuren entwickelt sie Schwefelwasserstoff ohne Abscheidung von Schwefel.

Zur Darstellung von Schwefelmilch pflegt man sich eine Kalkschwefelleberlösung zu bereiten, dadurch dass man Kalkmilch mit Schwefel kocht. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb und enthält neben unterschwelligsaurem Kalk Fünffach-Schwefelcalcium, welches letztere auf Zusatz von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reichlich Schwefel fallen lässt. Diese Verbindung, gehörig concentrirt, setzt in verschlossenen Gefäßen nach längerer Zeit hyacinthrothe Krystalle ab.

*Hepar antimonii*, Antimonleber, Spießglanzleber. S. d. Art. Antimon-sulphur, Verhalten zu Schwefelmetallen. Bd. I. S. 446.

Unter dem Namen *Hepar antimonii* kommt ein Präparat vor, welches durch Verpuffen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelantimon entsteht. Es bildet eine geschmolzene, dunkel leberbraune Masse.

Bei dieser Verpuffung reicht der Sauerstoff des Salpeters nicht hin, um das Schwefelantimon ganz zu oxydiren, vielmehr wird nur der Schwefel desselben theilweise in Schwefelsäure verwandelt, die sich dann mit einem entsprechenden Theile Kali, welches aus dem Salpeter durch Zerstörung der Salpetersäure frei geworden, zu schwefelsaurem Kali verbindet. Andertheils oxydirt sich durch die Salpetersäure ein Theil Antimon zu Antimonoxyd; eine höhere Oxydationsstufe kann sich nicht bilden, weil das überschüssige Schwefelantimon dieselbe gleich wieder reduciren würde. Es wird dadurch Kali frei, welches mit unzersetztem Schwefelantimon in Wechselwirkung tritt, indem es seinen Sauerstoff gegen Schwefel austauscht, Antimonoxyd und Schwefelkalium bildet. Letzteres verbindet sich dann mit Schwefelantimon. Demnach hat das Antimonoxyd in der Masse einen doppelten Ursprung, indem es nämlich theils durch den Sauerstoff der Salpetersäure, theils durch den des Kalis entsteht. Es hat große Verwandtschaft zum Schwefelantimon und verbindet sich daher theilweise mit demselben, anderntheils aber auch mit Kali. Wird die geschmolzene Masse nun mit Wasser behandelt, so lösen sich darin schwefelsaures Kali und eine Verbindung von Schwefelkalium mit Schwefelantimon auf, im Rückstande bleibt eine Verbindung von Antimonoxyd mit Kali und eine andere von Antimonoxyd mit Schwefelantimon. Diese letztere ist bekannt unter dem Namen *Crocus antimonii*.

Wp.

Hepatit (von *Hepar*, Schwefelleber) heißt ein mit bituminösen Stoffen gemengter Schwerspath, welcher beim Reiben oder Schlagen einen hepatischen Geruch entwickelt. Findet sich im Alaunschiefer zu Andrarum in Schonen, auf Gängen bei Kongsberg in Norwegen und an einigen anderen Stellen.

Th. S.

Herbstfäden s. Fibroin. Seite 119.

Herderit (nach dem Königl. Sächsischen Oberberghauptmann v. Herder benannt) ist ein auf der Ehrensriedersdorfer Zinnsteinlagerstätte als große Seltenheit angetroffenes Mineral. Nach einer von Plattner damit vorgenommenen qualitativen Untersuchung besteht es aus wasserfreier phosphorsaurem Thonerde, phosphorsaurem Kalk und Fluorcalcium. — Der Herderit besitzt Apatithärte und ist überhaupt in seinem Aeußern dem Apatit ähnlich. Sein spec. Gew. ist jedoch nicht unbeträchtlich geringer, nämlich = 2,985 (das des Apatit = 3,17—3,25). Krystallform: rhombisch.

Th. S.

Herrerit Ueber die wahre chemische Natur dieses zu Albarra-don in Mexico gefundenen Minerals ist bis jetzt nichts Zuverlässiges bekannt. Nach del Rio ist es ein Carbonat von Zinkoxyd mit Nickel-oxyd und etwas Kobaltoxyd. Herrera dagegen giebt an, dass er es aus 31,86 Kohlensäure, 55,58 Tellur und 12,32 Nickeloxyd zusammengesetzt gefunden habe, was allerdings wie eine Unmöglichkeit aussieht.

— Von pistazien-, smaragd- und grasgrüner Farbe, glas- bis perlmutterglänzend, durchscheinend. Etwas weniger hart als Feldspath. Spec. Gew. = 4,3. Spaltbar nach den Flächen eines Rhomboeders. Th. S.

**Herschelit.** Dies zuerst von Levy bestimmte und zu Ehren Herschel's benannte Fossil ist neuerlich von Damour analysirt worden. Zwei sehr nahe mit einander übereinstimmende Analysen führen zur Formel  $3RO \cdot 2SiO_3 + 3(Al_2O_3 \cdot 2SiO_3) + 15HO$ . Dies ist, nach Connell's Analyse, die Formel des Kalk-Harmotom (s. Harmotom) von Giants Causeway in Irland. Durch die Beschaffenheit von RO sind jedoch beide Mineralien verschieden. Während nämlich beim Irländischen Kalk-Harmotom (Phillipsit)  $RO = 4,85$  Kalkerde, 5,55 Kali und 3,70 Natron, ist RO beim Herschelit = 8,33 — 9,35 Natron, 4,39 — 4,17 Kali und 0,38 — 0,25 Kalkerde. — Weifs oder bläulich weifs; durchscheinend bis undurchsichtig; schwach perlmutterglänzend. Härte zwischen Flussspath und Apatit. Spec. Gew. = 2,11. Krystallisirt in hexagonalen Säulen mit basischer Spaltbarkeit. — In einem vulkanischen Gesteine, begleitet von Kalk-Harmotom, zu Aci Reale auf Sicilien. Th. S.

Hesperiden s. Campher. Bd. II. S. 44 ff.

**Hesperidin** ist ein in den Früchten der Gattung Citrus enthaltener, krystallisirbarer Stoff, der von Lebreton<sup>1)</sup> entdeckt wurde. Am einfachsten stellt man Hesperidin aus unreifen, bitteren Pomeranzen auf die Weise dar, dass man die grüne Haut und den inneren Theil entfernt und den weissen, schwammigen Theil der Frucht mit 25—30<sup>0</sup> warmem Wasser behandelt. Man concentrirt die Flüssigkeit stark, sättigt die Säure hierauf mit Kalkwasser und dampft zur Syrupconsistenz ein. Den Rückstand behandelt man mit Alkohol von 40<sup>0</sup>, filtrirt und destillirt den Alkohol ab, wobei ein bitterer körniger Rückstand bleibt, welchen man in einer Flasche mit seinem 20fachen Gewicht destillirten Essigs schüttelt, worauf beim ruhigen Stehen das Hesperidin sich in warzenförmigen Massen abscheidet, die man mit Wasser auswäscht und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält das Hesperidin hierdurch in weissen, seideglänzenden Blättchen, die geruchlos aber von bitterem Geschmack sind. Kalter Alkohol löst nur wenig, kochender eine bedeutende Menge auf. In Aether ist es unlöslich. Es löst sich in 60 Th. kaltem Wasser und scheidet sich beim Erkalten größtentheils wieder ab. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird es zersetzt, löst sich beim Sieden nicht mehr auf, sondern schwimmt als wachsartige Masse auf dem Wasser. Die Lösungen des Hesperidins zeigen keine Reaction mit Pflanzenfarben. In kaustischen Alkalien löst es sich leicht auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit orange-gelber Farbe gelöst, die später in roth übergeht; auf Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit wieder blassgelb. Durch Salpetersäure wird es in der Kälte orangengelb gefärbt, beim Erwärmen damit löst es sich mit blassgelber Farbe und liefert neben Oxalsäure eine bittere gelbe Substanz. Von sehr concentrirter Essigsäure wird es in der Wärme gelöst und auf Zusatz von Wasser nicht niedergeschlagen; beim freiwilligen Verdunsten bleibt Hesperidin in warzenförmigen Kry-

<sup>1)</sup> Journ. de Pharm. XIV. 377.

stallen zurück. Aetherische und fixe Oele lösen es weder in der Wärme, noch in der Kälte. Neutrales und essigsaures Bleioxyd fallen die wässrige Lösung nicht; auch die alkoholische Lösung wird von essigsaurem Bleioxyd nicht getrübt. Eisenoxydsalze geben einen roth-braunen Niederschlag.

Bei einer 109° übersteigenden Temperatur schmilzt es zu einem durchsichtigen, gelblichen Harz und nimmt hierbei einen bitter-süßen Geschmack an. Es hat hierauf die Eigenschaft verloren, aus Alkohol zu krystallisiren. In höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt und verbrennt mit rufsender Flamme, unter Verbreitung eines schwachen aromatischen Geruchs.

Unter demselben Namen hat Widemann<sup>1)</sup> eine aus unreifen Pomeranzen erhaltene Substanz beschrieben, welche in manchen Eigenschaften von dem vorhergehenden Körper abweicht. Sie wurde durch wochenlanges Digeriren unreifer, aber ziemlich großer (3 Zoll) Pomeranzen mit Spiritus von 0,900 specif. Gew. in Krystallblättchen erhalten, welche in 40 Th. Wasser von 20° und 10 Th. kochendem Wasser sich lösten und beim Erkalten in durchsichtigen, geschoben vierseitigen Prismen anschossen. In Alkohol waren sie unlöslich und wurden davon aus der wässrigen Lösung niedergeschlagen. Sie röthen Lackmuspapier und entwickeln aus kohlensaurem Ammoniak Kohlensäure. Auch soll ihre Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd langsam getrübt werden. Die übrigen Eigenschaften dieses Stoffes stimmen mit den von Lebreton angegebenen überein. Jonas<sup>2)</sup> hat diese Angaben Widemann's bestätigt und zugleich angegeben, dass es von Alkalien, auch von Ammoniak oder Kalkwasser mit gelber oder gelbgrüner Farbe gelöst werde, wonach hierbei eine Zersetzung stattzufinden scheint. Beim Kochen dieser Lösungen mit verdünnter Säure scheidet sich ein harzartiger, orangefarbener Niederschlag ab, der sich in Kali mit rother Farbe löst.

Das Hesperidin enthält keinen Stickstoff, die Zusammensetzung desselben ist unbekannt. Stkr.

#### Hessische Tiegel s. Tiegel.

Hessonit (von ἥσσων, weniger, hinsichtlich der geringeren Härte und Schwere dieses Minerals im Vergleich zu Zirkon, mit welchem man den Hessonit früher vereinigen wollte). Man sehe den Artikel Granat. Th. S.

Heteromorphismus (von ἕτερος, anders, und μορφή, Gestalt). Hierunter versteht man die Eigenschaft zweier oder mehrerer Verbindungen, trotz der gleichen Anzahl und Gruppierung ihrer Atome, verschiedene Krystallformen zu besitzen. So z. B. sind Eisenvitriol,  $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{aq.}$ , und Zinkvitriol,  $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{aq.}$ , heteromorph; denn trotz ihres gleichen Formel-Schema krystallisirt der erstere klinorhombisch, der Zinkvitriol dagegen rhombisch. Der Grund hiervon liegt in diesem Falle darin, dass Fe und Zn und ebenso FeO und ZnO nicht isomorph sind. Th. S.

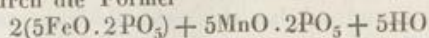
#### Heteroklin s. Kieselmangan.

<sup>1)</sup> Buchner's Repertor. XXXII. 207.

<sup>2)</sup> Archiv d. Pharm. XXVII. 186.



**Heterosit** (von *ἕτερος*, anders, verschieden, hinsichtlich seiner verschiedenartigen Färbung), auch **Hetepezit**, heißt ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral, dessen Zusammensetzung, nach Dufrenoy's Analyse, durch die Formel



ausgedrückt werden kann. Von Säuren wird es gelöst. Bildet krystalinische Massen von blättriger Textur. Seine Farbe, grünlich Grau ins Blaue, verändert sich auf seiner während längerer Zeit der Luft ausgesetzt gewesenen Oberfläche in Violett. Härte gewöhnlich etwas geringer als Feldspath. Spec. Gew. = 3,524. Fettglänzend. — Im Granit zu Huereaux bei Limoges. Th. S.

**Heulandit** s. **Stilbit**.

**Heveen** s. **Caoutschuköl**. Bd. II. S. 71.

**Hexenmehl** syn. mit **Leucopodium**.

**Highate-Harz** s. **Harze, fossile**. Seite 826.

**Himmelsäther** s. **Aether**. Bd. I. S. 105.

**Himmelsmanna** ist eine veraltete Bezeichnung für den aus den Blättern von *Hedysarum Alhagi* austropfenden, an der Sonne erhärteten Saft.

**Hippursäure**, **Harnbenzoesäure**, **Urinsäure**, ein Hauptbestandtheil des Harns der Herbivoren, von Liebig entdeckt und analysirt.

Formel des Hippursäurehydrats:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5$ .

Zusammensetzung:

	in 100 Thln.
18 Aeq. Kohlenstoff . . .	1350,0 . . . 60,34
9 » Wasserstoff . . .	112,5 . . . 5,02
1 » Stickstoff . . .	175,0 . . . 7,82
6 » Sauerstoff . . .	600,0 . . . 26,82
1 Aeq. Hippursäurehyd. =	2237,5 . . . 100,00

Atomgewicht der hypothetisch wasserfreien Säure = 2125.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts hatte Rouelle die Beobachtung gemacht, dass im Harn der Kühe und Kameele eine Säure vorkommt, deren Eigenschaften im Wesentlichen mit denen der Benzoesäure übereinstimmen. Seine Angaben wurden kurz darauf von Fourcroy und Vauquelin <sup>1)</sup> bestätigt, welche diese Säure auch im Pferdeharn, und zwar in solcher Menge fanden, dass sie schon durch alleinigen Zusatz von Salzsäure daraus abgeschieden werden konnte. Auch sie fanden sie in ihren Eigenschaften mit der Benzoesäure übereinstimmend.

Im Jahre 1829 entdeckte Liebig <sup>2)</sup> die Hippursäure, welche er auf ganz ähnliche Weise aus Pferde- und Kuhharn darstellte, wie Fourcroy und Vauquelin die Benzoesäure. Es wurde dadurch wahrscheinlich, dass die früheren Beobachter die Hippursäure irriger Weise für Benzoesäure gehalten hatten, und dieses um so mehr,

<sup>1)</sup> Trommsd. Journ. Bd. VI. St. II. S. 197.

<sup>2)</sup> Annal. d. Phys. u. Chem. XVII. 389. Annal. der Pharm. XII. 29.

da die erstere durch Einwirkung von Säuren und Alkalien leicht in Benzoessäure übergeht, die Hippursäure also bei der Reinigung eine Zersetzung erlitten haben konnte. Spätere Beobachtungen haben aber gezeigt, dass der Harn von denselben Thieren bald Hippursäure, bald Benzoessäure enthalten kann, und dass also nicht alle früheren Angaben, nach denen Benzoessäure gefunden wurde, als unrichtig zu betrachten sind. — Im normalen Zustande der Bewegung und Arbeit enthält der Urin des Pferdes Benzoessäure, sobald es ruhig im Stalle steht Hippursäure.

Die Hippursäure findet sich aber nicht nur im Harn der Grasfresser, sie ist auch ein constanter Bestandtheil des menschlichen Harns, und Liebig konnte sie bei gemischter Nahrung, in etwa gleicher Menge wie die Harnsäure, darin nachweisen. In einigen Fällen wird ihre Menge bedeutender und Bouchardat hat eine eigene Krankheitsform, die sogenannte Hippurie, daraus zu bilden gesucht; sie kommt aber in Krankheiten vor, die offenbar in keiner näheren Beziehung zu einander stehen, und diese Annahme ist deshalb nicht zulässig. Lehmann <sup>2)</sup> fand sie im Harn eines Diabeticus und Pettenkofer <sup>3)</sup> im Harn eines dreizehnjährigen Mädchens, welches am Veitstanz litt, in großer Menge, jedoch nur so lange, als die Patientin von Äpfeln und Brot lebte; als später ihr Nervenleiden geheilt war und sie wieder die gewöhnlichen Speisen zu sich nehmen konnte, war auch ihr Harn eben so constituirt wie der anderer Menschen.

Durch wiederholte Versuche ist es außer Zweifel gesetzt, dass nach dem Genusse von Benzoessäure, Bittermandelöl oder Zimmtsäure auch im Harn gesunder Menschen die Hippursäure in größerer Menge auftritt. Die Vermuthung, dass aus der Benzoessäure bei der Verdauung Hippursäure gebildet werde, ist schon vor längerer Zeit von Wöhler <sup>4)</sup> ausgesprochen worden; sie gründete sich auf einen früheren Versuch, den derselbe über den Uebergang der Benzoessäure in den Harn angestellt hatte, und bei welchem er aus dem Harn eines Hundes, dem  $\frac{1}{2}$  Drachme Benzoessäure gegeben war, eine Säure <sup>5)</sup> abschied, die der Beschreibung nach nichts anderes als Hippursäure gewesen seyn kann, die er aber damals, als diese Säure noch unbekannt war, nicht von der Benzoessäure unterschieden hatte. Ure <sup>6)</sup> wies zuerst mit Sicherheit nach, dass nach dem Genusse von Benzoessäure der Harn des Menschen Hippursäure enthalte, und zu gleichen Resultaten gelangten auch Keller <sup>7)</sup> und Baring-Garrod <sup>8)</sup>. Nach Ure soll dabei die Harnsäure aus dem Urin verschwinden, was aber weder durch Keller's, noch durch Baring-Garrod's Versuche bestätigt wurde; nach Letzterem vermindert sich dagegen die Menge des Harnstoffs. Die Bildung der Hippursäure im thierischen Organismus aus blausäurefreiem Bittermandelöl und Benzoeäther wurde von Wöhler und Frerichs <sup>9)</sup>, die

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. L. 109.

<sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. VI. 113.

<sup>3)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LII. 86.

<sup>4)</sup> Berzelius' Lehrbuch der Chemie. 1831. IV. 376.

<sup>5)</sup> Tiedemann's Zeitschr. f. Physiologie. I. 142.

<sup>6)</sup> Prov. med. and surg. Journ. 1841.

<sup>7)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. XLIII. 108.

<sup>8)</sup> Journ. de Pharm. et de Chim. Janv. 1843. p. 40.

<sup>9)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LXV. 336 und 338.

Bildung aus Zimmtsäure von Marchand und Erdmann<sup>1)</sup> nachgewiesen. Nach dem Genuss von spiriger Säure (salicyliger Säure) kann keine Hippursäure im Harn entdeckt werden.

Bei der Darstellung der Hippursäure glaubte man früher ganz besondere Sorgfalt auf die Abdampfung des Harns verwenden zu müssen, weil für die Thatsache, dass der Harn von denselben Pferden bisweilen Hippursäure, bisweilen nur Benzoesäure liefert, anfangs keine andere wahrscheinliche Erklärung gefunden werden konnte, als dass durch zu starkes Erhitzen des Harns die Hippursäure in Benzoesäure verwandelt werde. Später lernte man aber die Umstände kennen, unter denen der Harn wirklich Benzoesäure enthält; dies ist immer der Fall, wenn die Thiere Anstrengungen ausgesetzt waren, es liefert deshalb der Harn von Luxuspferden gewöhnlich Hippursäure, wogegen in den meisten Fällen aus dem Harn von Ackerpferden nur Benzoesäure erhalten wird. Durch Versuche hat Gregory<sup>2)</sup> außerdem nachgewiesen, dass Kuh- und Pferdeharn, der mit etwas Kalkmilch vermischt ist, bei Siedhitze abgedampft werden kann, ohne dass die Hippursäure in Benzoesäure übergeht.

Am besten wird die Hippursäure auf folgende Weise dargestellt: Frischer Harn von Kühen oder Pferden, die ruhig im Stall gestanden haben, wird mit Kalkhydrat vermischt, einmal aufgeköcht und die klar abgeessene oder durch einen Spitzbeutel geseichte Flüssigkeit bei Siedhitze auf  $\frac{1}{8}$  —  $\frac{1}{10}$  des ursprünglichen Volums eingedampft. Nach dem vollkommenen Erkalten wird die Hippursäure durch rohe Salzsäure, die man in kleinen Portionen, zuletzt in Ueberschuss zusetzt, abgeschieden, nach etwa 12 Stunden auf einem Filtrum gesammelt und einige Male mit kaltem Wasser gewaschen. Sie ist durch fremde Materien braun gefärbt. Um sie zu reinigen, kann man auf zweierlei Weise verfahren: 1) Man löst die Säure unter allmäliger Erwärmung, zuletzt bis zum Sieden, in der erforderlichen Menge gesättigten Chlorwassers auf und lässt erkalten. Sie scheidet sich dann in großen farblosen Krystallen aus. Man gießt die Flüssigkeit davon ab, spült die Krystalle einige Male mit kaltem Wasser ab und lässt sie nochmals aus einer siedend bereiteten Lösung in reinem Wasser krystallisiren. 2) Man löst die unreine Säure in einer hinreichenden Menge siedender Kalkmilch, trennt die Lösung, die hippursäure Kalkerde und Aetzkalk enthält, durch Coliren und Pressen vom Rückstande, erhitzt bis nahe zum Sieden, fällt die freie Kalkerde durch einen Strom von Kohlensäuregas und zerlegt darauf den hippursäuren Kalk durch vorsichtigen Zusatz einer Lösung von kohlen saurem Natron. Der sich abscheidende kohlen saure Kalk fällt mit einem großen Theil der färbenden Materien nieder. Die noch bräunlich gefärbte neutrale Lösung von hippursäurem Natron wird nöthigen Falls durch Abdampfen concentrirt, nach dem Erkalten mit reiner Salzsäure übersättigt und die ausgeschiedene Hippursäure sogleich abfiltrirt. Setzt man anfangs unter starkem Schütteln nur ganz wenig Salzsäure hinzu, so scheidet sich mit der zuerst gefällten Hippursäure fast die ganze Menge des durch Säuren fällbaren Farbstoffs ab und die später abgeschiedene Hippursäure ist dann so rein, dass sie durch einmaliges Auflösen in siedendem Wasser, Behandeln mit Blut-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. XXVI. 491.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LXIII. 125.

kohle und Umkrystalliren vollkommen weiß erhalten werden kann. — Sollte sich aus einer vorläufigen Probe ergeben, dass sie noch nicht vollständig durch Blutkohle entfärbt wird, so löst man sie noch einmal in Kalkmilch und verfärbt mit der Lösung wie früher.

Um aus verhältnissmäßig kleinen Mengen frischen Menschenharns die Hippursäure abzuscheiden, hat Liebig folgende Vorschrift gegeben: Der im Wasserbade zur Syrupconsistenz verdampfte Harn wird mit etwas Salzsäure vermischt und mit einem Volum Aether geschüttelt, durch welchen die Hippursäure ausgezogen wird. Da sich aber der Aether gewöhnlich nicht gut abscheidet, so fügt man dem Gemisch, nachdem es eine Stunde lang gestanden hat, etwa  $\frac{1}{20}$  seines Volums Alkohol hinzu, worauf sogleich die Scheidung erfolgt. Durch den Alkohol enthält die ätherische Schicht zugleich etwas Harnstoff gelöst, sie wird deshalb abgenommen und mit etwas Wasser geschüttelt, wodurch Alkohol und Harnstoff aufgenommen werden, während die Hippursäure in Aether gelöst bleibt und durch Verdunsten desselben krystallisirt erhalten werden kann.

Beim langsamen Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die Hippursäure in blendend weissen, oft 2—3 Zoll langen rhombischen Prismen mit zwei- oder vierflächiger Zuspitzung ab. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser. 600 Theile lösen bei  $0^{\circ}\text{C}$ . 1 Theil der Säure, in kochendem Wasser und in Weingeist ist sie leicht löslich, viel weniger in Aether. Die wässerige Lösung röthet das Lackmuspapier. Mit Kali oder Kalkhydrat erhitzt entwickelt sie Ammoniak. Sie schmilzt in gelinder Wärme und erstarrt krystallinisch. Von der Benzoesäure unterscheidet sie sich nicht nur durch ihre ausgezeichnete Krystallform, sondern auch durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, durch ihr Verhalten zu Alkalien und durch die Zersetzungsproducte, welche sie bei der trockenen Destillation liefert.

Zersetzungen: 1) Durch Erhitzen. Wird Hippursäure der trockenen Destillation unterworfen, so schmilzt sie, wird schwarz und der Hals der Retorte füllt sich mit einer krystallinischen Masse, die hauptsächlich aus benzoesaurem Ammoniak besteht, das durch ein rothes, nach Tonkabohnen riechendes Oel gelb bis rosenroth gefärbt ist; außerdem entwickelt sich ein starker Geruch nach Blausäure und es bleibt eine beträchtliche Menge einer porösen Kohle zurück. — Mit dem vierfachen Gewicht Aetzkalk vermischt und erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäure, die sich mit der Kalkerde verbindet, in Ammoniak und ein gelbliches, angenehm riechendes Oel, wahrscheinlich Benzol (Liebig).

2) Durch Säuren. In erwärmter concentrirter Schwefelsäure löst sich die Hippursäure ohne Schwärzung und wird durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Erhitzen der Lösung über  $120^{\circ}$  scheidet sich Kohle ab, es entweicht schweflige Säure und zugleich bildet sich ein Sublimat von Benzoesäure (L.). Auch in kochender concentrirter Salzsäure ist die Hippursäure ohne Zersetzung löslich, wird aber die Lösung etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gekocht, so zerfällt sie, nach Dessaigne's<sup>1)</sup> Beobachtung, unter Aufnahme von 2 At. Wasser in Glycin (Glycocoll), welches sich mit der Salzsäure verbindet, und in Benzoesäure, dieselbe Zersetzung erleidet sie beim Kochen mit

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LVIII, 322.

Schwefelsäure, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, mit Salpetersäure und selbst mit Oxalsäure.

Wird in eine Lösung von Hippursäure in concentrirter Salpetersäure Stickoxydgas geleitet, so entweicht Stickstoffgas und es entsteht eine neue stickstofffreie Säure, deren Zusammensetzung, nach Strecker <sup>1)</sup>, durch die Formel  $C_{18}H_8O_8$  ausgedrückt wird. Sie ist leicht löslich in Aether. Mit Baryt bildet sie ein in seideglänzenden Nadeln krystallisirendes, in Wasser leicht lösliches Salz. Das Silbersalz,  $AgO.C_{18}H_7O_7$ , löst sich ziemlich leicht in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten in feinen Nadeln, aus denen sich beim Erhitzen Bittermandelöl entwickelt.

Durch Chlorwasser wird die Hippursäure nicht verändert. (L.)

3) Durch Alkalien. Bei halbstündigem Kochen der Hippursäure mit einem Ueberschuss von Kali oder Natron entsteht benzoesaures Alkali und Leimzucker (Dessaigne).

4) Durch Bleisuperoxyd. Wird Hippursäure mit Bleisuperoxyd gekocht, so bildet sich hippursaures Bleioxyd und ein anderer Theil der Säure wird unter Entwicklung von Kohlensäure zersetzt. Zerlegt man das hippursaure Bleioxyd durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure, kocht dann von Neuem mit Bleisuperoxyd und wiederholt dasselbe Verfahren so oft, bis endlich keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfindet, so erhält man eine bleifreie, vollkommen neutral reagirende Lösung, aus der beim Abdampfen weißspießige Krystalle von Benzamid anschießen (Fehling).

5) Durch Braunstein und Schwefelsäure. Beim Kochen einer Auflösung von Hippursäure mit Braunstein und sehr verdünnter Schwefelsäure entweicht eine beträchtliche Menge Kohlensäure, und die Lösung enthält außer dem Mangansalz schwefelsaures Ammoniak und Benzoesäure, die sich beim Erkalten ausscheidet (Pelouze).

Das Zerfallen der Hippursäure in Benzoesäure und Glycin beim Kochen mit Säuren und Alkalien scheint dafür zu sprechen, dass sie eine gepaarte Verbindung von Glycin mit Benzoesäure sey ( $C_{14}H_6O_4 + C_4H_5NO_2 - 2HO = C_{18}H_9NO_6$ ); wahrscheinlicher aber ist es, dass sie zu den Amid Säuren gehört, dass sie als die Amidverbindung einer zweibasischen Säure ( $C_{18}H_8O_8$ ) betrachtet werden muss. Diese Säure ist vor Kurzem von Strecker aus der Hippursäure dargestellt, wurde aber noch nicht näher untersucht. Unter der Voraussetzung, dass sie eine Verbindung von Benzoesäure mit Fumarsäure oder einer damit isomeren Säure sey ( $C_{14}H_6O_4 + C_4H_2O_4 = C_{18}H_8O_8$ ), würde die rationale Formel  $HO.C_{14}H_5O_3 + NH_2.C_4HO_2$  für die Hippursäure sehr wahrscheinlich werden. Sie wäre dann eine Verbindung von Benzoesäure und Fumaramid. Beim Kochen mit Säuren oder Alkalien würde das Fumaramid die Elemente von 2 At. Wasser aufnehmen und sich dadurch in Glycin verwandeln, eben so würde auch beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure dieses zweite Glied die Zersetzung erleiden. Nur das Verhalten der Hippursäure zu Bleisuperoxyd scheint weniger mit dieser Ansicht im Einklange zu stehen; hiernäch scheint es vielmehr, als ob das Ammoniak nicht mit der Fumarsäure, sondern mit der Benzoesäure gepaart sey, und Fehling <sup>2)</sup>, der die Bildung von

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LXVIII. 54.

<sup>2)</sup> Annal. der Pharm. XXVIII. 48.

Benzamid bei dieser Zersetzung beobachtete, hält deshalb auch die Hippursäure für eine Verbindung von Benzamid mit Fumarsäure. *Str.*

**Hippursäure Salze.** Die Hippursäure bildet mit Basen krystallisirbare Salze, die sich fast alle in Wasser und Alkohol, einige auch in Aether lösen. Sie wurden vorzüglich von Schwarz<sup>1)</sup> untersucht. Sie können leicht daran erkannt werden, dass sie mit einem Ueberschuss von Kalk oder Kali geschmolzen Ammoniak entwickeln und ein öliges Destillat (Benzol) liefern; ebenfalls auch durch ihr Verhalten zu stärkeren Säuren, durch welche sie zersetzt werden, unter Abscheidung von Hippursäure.

Hippursäures Aethyloxyd, Hippursäureäther. Von Stenhouse<sup>2)</sup> entdeckt. Formel:  $C_{22}H_{13}NO_6 = C_4H_5O \cdot C_{18}H_8NO_5$ .

Zusammensetzung:

		in 100 Th.
10 Aeq. Kohlenstoff . . .	1650,0 . . .	63,77
13 » Wasserstoff . . .	162,5 . . .	6,28
1 » Stickstoff . . .	175,0 . . .	6,76
6 » Sauerstoff . . .	600,0 . . .	23,19
<hr/>		
1 Aeq. Hippursäureäther =	2587,5 . . .	100,00

Man erhält ihn, indem man in eine Auflösung von Hippursäure in Alkohol von 0,815 spec. Gew. bei Siedhitze einen Strom von Salzsäuregas leitet und den verdampften Alkohol einige Mal zurückgiefst. Nach einigen Stunden ist alle Säure in Aether verwandelt, der sich beim Vermischen des dickflüssigen Rückstandes mit Wasser als schwere ölartige, fast farblose Flüssigkeit abscheidet und beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Nach Liebig's Beobachtung entsteht er ebenfalls, wenn eine in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung von Hippursäure Monate lang an einem warmen Orte stehen bleibt; der Aether scheidet sich dann allmählig in Krystallen ab.

Er bildet lange weisse, fettig anzufühlende Nadeln von seidenartigem Glanz, die sich sehr wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem und sehr leicht in Alkohol und Aether lösen. In sehr schönen, oft mehr als  $\frac{1}{2}$  Zoll langen Nadeln erhält man ihn beim langsamen Verdunsten einer Lösung in schwachem Weingeist. Er röthet nicht das Lackmuspapier, ist geruchlos und hat einen scharfen, dem Terpentinöl etwas ähnlichen Geruch. Spec. Gew. 1,043 bei 23° C. Er schmilzt bei 44° und erstarrt wieder bei 32°.

Bei der Destillation wird er größtentheils zersetzt unter Entwicklung eines dem Bittermandelöl ähnlichen Geruchs. An der Luft erhitzt entwickeln sich Dämpfe von Benzoesäure und bei stärkerer Hitze entzündet er sich und brennt mit leuchtender, röthlicher, stark rufsender Flamme.

Mit einer Auflösung von Kali oder Ammoniak erhitzt, zerfällt er in Hippursäure und Alkohol, durch trockenes Ammoniakgas wird er nicht verändert.

Stärkere Säuren zersetzen ihn in der Wärme unter Abscheidung von Hippursäure, durch Salpetersäure entwickelt sich zugleich Stick-

<sup>1)</sup> Ann. der Chem. und Pharm. LIV. 29.

<sup>2)</sup> Annal. der Pharm. XXXI. 148.

oxydgas, von concentrirter Schwefelsäure wird er geschwärzt und es scheidet sich Benzoesäure ab.

Durch Chlorgas wird der Hippursäureäther unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt. Das chlorhaltige Product ist nach dem Waschen mit Wasser vollkommen weiß und hat einen, dem Chlorbenzoyl ähnlichen Geruch, verwandelt sich aber in Berührung mit Wasser selbst nach mehreren Tagen nicht in Benzoesäure. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in büschelförmigen Krystallen, die neutral reagiren und schwerer als Wasser sind. Mit einer Auflösung von Kali erhitzt zersetzt sich die chlorhaltige Verbindung unter Bildung von Chlorkalium, und aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung scheiden sich Krystalle ab, die weder mit der Benzoesäure, noch mit der Hippursäure Aehnlichkeit haben.

Hippursäures Ammoniumoxyd. Das neutrale Salz krystallisirt sehr schwierig. Beim Verdampfen der Lösung entweicht die Hälfte des Ammoniaks und es schieft ein saures Salz,  $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + \text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 2\text{aq.}$ , in kleinen vierseitigen quadratischen Prismen mit vierflächiger Zuspitzung an. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether. Bei  $100^\circ$  verliert es sein Krystallwasser, zwischen  $180 - 200^\circ$  entweicht viel Ammoniak und es bleibt eine schön rosenroth gefärbte Masse zurück, aus deren wässriger Lösung sich die Hippursäure in eben so gefärbten Krystallen abscheidet.

Hippursaurer Baryt,  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + \text{aq.}$ , entsteht durch Sättigen einer Auflösung von Hippursäure mit kohlensaurem Baryt oder durch Auflösen von Hippursäure in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und Abdampfen der Lösung bis zur Bildung einer Salzhaut, worauf beim Erkalten die Verbindung in kleinen quadratischen Prismen, die sich zu einer Krystallkruste vereinigen, anschieft. Verliert bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser.

Hippursäures Bleioxyd scheidet sich beim Vermischen kalter Lösungen von hippursäurem Kali und neutralem essigsäurem Bleioxyd als weißer käsiger Niederschlag ab, der sich in heißem Wasser löst und beim Erkalten in sehr zarten, seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln oder in ziemlich breiten glänzenden Blättern anschieft. Die bei  $100^\circ$  getrocknete Verbindung ist wasserfrei =  $\text{PbO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5$ . Das in Nadeln krystallisirte Salz enthält 2 Aeq., das in Blättern krystallisirte 3 Aeq. Wasser.

Hippursäures Eisenoxyd bildet einen voluminösen, hell isabellfarbenen Niederschlag, wenn neutrale Lösungen von Eisenchlorid und hippursäurem Kali vermischt werden. Es ist völlig unlöslich in Wasser, in heißem Wasser klebt es zu einer braunen harzähnlichen Masse zusammen. Heißer Alkohol löst es in reichlicher Menge und beim langsamen Verdunsten der Lösung krystallisirt es in rothen, büschelförmig verwachsenen, rhombischen Prismen.

Hippursäures Kali. Das neutrale Salz,  $\text{KO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 2\text{aq.}$ , wird erhalten durch genaues Sättigen einer Lösung von kohlen-säurem Kali mit Hippursäure, Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren aus Alkohol. Es bildet sehr kleine, schiefe, rhombische Prismen, die bei  $100^\circ$  ihr Krystallwasser verlieren. Wird die Kalilösung mit Hippursäure übersättigt, so schieft schon bei geringer Concentration der Lösung ein saures Salz,  $\text{KO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + \text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 2\text{aq.}$ , in breiten atlasglänzenden Blättern an, die unter dem Mikroskop als qua-

dratische Prismen mit gerader Endfläche und Abstumpfung der Endkanten erkannt werden. Wird ebenfalls bei 100° getrocknet wasserfrei.

Hippursaurer Kalk,  $\text{CaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 3 \text{aq.}$ , wird wie das Barytsalz erhalten. Krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Hippursaures Kobaltoxyd,  $\text{CoO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 5 \text{aq.}$ , krystallisirt in rosenrothen Nadeln oder Warzen, wenn kohlen-saures Kobaltoxyd in Hippursäure gelöst und die Lösung in gelinder Wärme verdunstet wird. Wird bei 100° getrocknet wasserfrei.

Hippursaures Kupferoxyd,  $\text{CuO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 3 \text{aq.}$ , wird am besten erhalten durch Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit hippursauem Kali und Concentriren der Lösung. Das ausgeschiedene Salz wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen von himmelblauer Farbe, die, im Wasserbade getrocknet, unter Verlust ihres Krystallwassers grün werden.

Hippursäure Magnesia,  $\text{MgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 5 \text{aq.}$ , durch Auflösen von kohlen-saurer Talkerde in Hippursäure erhalten, krystallisirt aus concentrirten Lösungen in warzig zusammengruppirten Krystallen, die bei 100° getrocknet 1 At. Wasser zurückhalten.

Hippursaures Natron,  $2(\text{NaO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5) + \text{aq.}$ , wird wie das neutrale Kalisalz erhalten und bildet eine krystallinische Salzmasse, die, über Schwefelsäure getrocknet, selbst bei 100° nichts am Gewicht verliert. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und siedendem Weingeist, fast unlöslich in kaltem absoluten Alkohol und Aether.

Hippursaures Nickeloxyd,  $\text{NiO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 5 \text{aq.}$ , wird wie das Kobaltsalz dargestellt und verliert wie dieses bei 100° sein Krystallwasser. Es bildet apfelgrüne, sehr undeutlich krystallinische Rinden, die sich wenig in kaltem Wasser, leichter in siedendem und in heißem Weingeist, nicht in Aether lösen.

Hippursaures Silberoxyd,  $\text{AgO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + \text{aq.}$ , scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von hippursauem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als weißer käsiger Niederschlag ab, der sich in siedendem Wasser löst und beim Erkalten in seidglänzenden Nadeln anschießt. Verliert bei 100° sein Krystallwasser.

Hippursaurer Strontian,  $\text{SrO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_8\text{NO}_5 + 5 \text{aq.}$ , wird wie das Barytsalz erhalten und krystallisirt in büschelförmig vereinigten breiten Blättern, die unter dem Mikroskop als vierseitige Prismen mit gerader Endfläche erkannt werden. Wird bei 100° wasserfrei. Löst sich sehr leicht in heißem Wasser und Alkohol, wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether. Str.

Hircin. Der eigenthümliche Geruch des Bocktalges rührt, nach Chevreul, von der Verbindung einer flüchtigen, Hircinsäure genannten Substanz mit Lipyloxyd her. Es ist nicht gelungen, dasselbe rein darzustellen. Beim Auspressen des Bocktalges folgt es dem abfließenden Olein, aus dem man es nicht unzersetzt abzuschneiden weiß. Nur aus Analogie hat man die Existenz der Verbindung geschlossen. V.

Hircinsäure. Von Chevreul entdeckt im Bocktalge. Die Zusammensetzung ist nicht genau gekannt. Es wäre möglich, dass sie bei genauer Untersuchung sich als unreine Baldriansäure erwiese. Man erhält



dieselbe durch Verseifung von 4 Th. Bocktalg mit 1 Th. Kalihydrat, was in 4 Thln. Wasser gelöst wurde, Zersetzung der erhaltenen Seife mit Weinsäure oder Phosphorsäure und Destillation der von den fetten Säuren getrennten wässerigen Flüssigkeit. Das Destillat wird mit Baryhydrat gesättigt, filtrirt und zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Retorte gebracht, mit hinreichender Schwefelsäure, die mit gleichen Theilen Wasser verdünnt und wieder abgekühlt ist, übergossen und abermals destillirt. Mit dem Wasser geht die freie Hircinsäure als ölige, farblose, obenaufschwimmende Flüssigkeit über. Sie erstarrt bei 0° noch nicht; löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, röthet Lackmus, riecht nach Bocktalg. Das Kalisalz ist leicht löslich und zerfließlich. Das Barythsalz löst sich ebenfalls leicht in Wasser, soll, nach Fuss, in pyramidalen Krystallen erhalten werden können, die an der Luft unveränderlich sind, bitter und alkalisch schmecken und geröthetes Lackmus bläuen. Nach Chevreul sind darin mit 55,5 Hircinsäure 45,5 Baryt verbunden. Das Ammoniak-salz riecht noch stärker und unangenehmer als die Säure selbst. V.

Hirn s. Gehirn. Seite 424.

Hirnfett s. Cerebrin, Cerebrol, Cerebrot und Gehirn.

Hirnwachs s. Cerebrot und Cephalot.

Hirschhorn. Das Geweih des Hirsches und der rehartigen Thiere besteht nicht wie die Hörner des Rindes aus einer eigenthümlichen Substanz, sondern hat eine den Knochen ähnliche Zusammensetzung. Der Knorpel desselben hat die Eigenthümlichkeit, dass er sich beim Kochen mit Wasser leichter, als der von gewöhnlichen Knochen auflöst; er bildet eine Gallerte, die mit verschiedenen Zusätzen, als Wein, ein stärkendes Nahrungsmittel für Genesende darbietet. Gewöhnlich wird das Hirschhorn in Form von Drehspänen vorrätzig gehalten, die beim Drechseln desselben abfallen; nicht selten ist es mit andern Knochen gemengt. Wp

Hirschhorn, weißgebranntes. *Cornu cervi ustum album*. Die Knochen bestehen aus sogenannter Knochenerde, d. h. aus phosphorsaurem Kalk und kohlen-saurem Kalk, mit etwas Fluorcalcium und phosphorsaurer Talkerde, und aus einer organischen Substanz, dem Knorpel. Das sogenannte weißgebrannte Hirschhorn entsteht, wenn Hirschhorn oder, was gewöhnlicher ist, Knochen bei Zutritt der Luft bis zur Zerstörung des Knorpels geglüht werden. Der Rückstand hat noch die Form der Knochen, enthält aber Substanzen, die vorher als solche nicht darin waren oder nicht zur Knochenerde gehörten, nämlich schwefelsaures Natron, entstanden durch den Schwefelgehalt des Knorpels und kohlen-saures Alkali, ebenfalls aus dem Knorpel herrührend. Außerdem ist der größte Theil des kohlen-sauren Kalks in der Hitze ätzend geworden.

Das weißgebrannte Hirschhorn dient zur Bereitung der Phosphorsäure und des phosphorsauren Natrons. Im fein präparirten Zustande wird es als Putzpulver für Metallgegenstände gebraucht. Wp.

Hirschhorngest, Hirschhornspiritus, *Liquor ammonii carbonici pyroleosi*, ist eine mehr oder weniger brenzliches Oel enthaltende Auflösung von kohlen-saurem Ammoniak in Wasser, gewöhnlich mit

kleinen Mengen von essigsauerm Ammoniak, von Cyanammonium und Schwefelammonium, auch wohl buttersauerm Ammoniak, welche bei der trockenen Destillation von thierischen Substanzen, Hörnern, Hufen, Klauen, Knochen mit übergeht. (Siehe den Artikel *Hirschhornsalz*). Zum medicinischen Gebrauche wird das rohe, meist dunkelbraune, übelriechende Product, zuvor von beigemengtem Oel durch Filtriren möglichst befreit, einer Rectification unterworfen, bei welcher eine weingelbe Flüssigkeit übergeht. Diese enthält nun außer kohlen-sauerm Ammoniak und aufgelöstem ätherisch-thierischem Oele keines der obengenannten Salze mehr. Sie färbt sich an der Luft allmählig wieder dunkler und wird trübe. Da das rohe Destillat keine constante Zusammensetzung hat, so muss auch das rectificirte verschieden ausfallen. Deshalb schreiben einige Pharmakopoen vor, den *Liquor ammonii carbon. pyroleosi* durch Auflösen von Hirschhornsalz in einer bestimmten Menge Wasser darzustellen. Wp.

**Hirschhornöl.** *Oleum cornu cervi, Ol. animale foetidum*, ist wie der Hirschhorngeist ein Product der trockenen Destillation thierischer Stoffe. Es ist mehr oder weniger dickflüssig, schwarzbraun und von einem höchst unangenehmen Geruche, wodurch es zur Vertreibung von Ungeziefer in Feldern und Wiesen Anwendung findet. Seine chemische Natur ist noch nicht gehörig ermittelt. Man erhält daraus durch Destillation ein ätherisches Oel, das sogenannte Dippel'sche Thieröl. S. d. Art. Wp.

**Hirschhornsalz.** *Sal cornu cervi, Ammonium carbonicum pyroleosum*. Wenn thierische Substanzen, als Haare, Horn, Hufen, Knochen in irdenen oder eisernen Retorten einer allmählig steigenden Hitze ausgesetzt werden, so setzen sich im Halse derselben gleich anfangs weisse, später immer gelber werdende Krystalle an, während eine wässerige, ammoniakalisch brenzliche Flüssigkeit, der sogenannte Hirschhorngeist und endlich das dunkle, fast schwarze Hirschhornöl übergeht. Zugleich entwickeln sich brennbare, mit Brenzöl beladene Gase, welche, wenn sie durch Wasser geleitet werden, dasselbe ammoniakalisch machen und ihm den Geruch der Brenzöle ertheilen. Jene Krystalle sind das Hirschhornsalz, deshalb so genannt, weil man ehemals zu dieser Operation nur Hirschhorn anwendete, welches kein Markfett enthält und daher auch nicht die verunreinigenden Producte der trockenen Destillation von Fett giebt. Um das Hirschhornsalz von anhaftenden öligen Beimengungen zu befreien, wird es über Thierkohle oder Bolus sublimirt. Dadurch erhält man es weifs, doch färbt es sich an der Luft leicht gelblich.

Einige betrachten das Hirschhornsalz als kohlen-saures Ammoniak, dem blofs ein brenzliches, thierisches Oel anhängt, Andere aber halten es für eine Verbindung von kohlen-sauerm Ammoniak mit dem kohlen-sauren Salze einer oder mehrerer der flüchtigen Basen, die sich nach Unverdorben aus dem ätherischen, Dippel'schen Thieröle (S. d. Art.) darstellen lassen. Wahrscheinlich bedingen diese letztern Verbindungen die medicinische Wirksamkeit des Hirschhornsalzes mit, und letzteres kann daher nicht ohne Weiteres durch kohlen-saures Ammoniak substituirt werden. Uebrigens mag das Verhältniss seiner Bestandtheile wohl nicht immer gleich seyn, man hat deshalb, um ein gleichförmiges Product zu erhalten, vorgeschrieben, dasselbe durch Sublimation von kohlen-

saurem Ammoniak mit einer gewissen Menge Dippel'schen Oeles darzustellen.

Das Hirschhornsalz wird an sich zu Salben und Pflastern äußerlich angewendet und giebt mit Bernsteinsäure neutralisirt den *Liquor cornu cervi succinatus*, *Liquor ammonii succinici* der Apotheken. Wp.

Hirschhornspiritus s. Hirschhorngest.

Hirschtalg s. Fette. S. 110.

**Hisingerit.** Ein nach dem Schwedischen Mineralogen Hisinger benanntes und von demselben untersuchtes Mineral, welches zu Riddarhyttan in Südermanland vorkommt. Mineralien von ganz ähnlicher Beschaffenheit sind ferner zu Bodenmais in Baiern (der sogenannte Thraulit) und in der Gillinge-Grube, Svärta-Kirchspiel in Schweden (der Gillingit) gefunden worden. Sie bestehen sämmtlich aus Kieselerde, Eisenoxyd, Eisenoxydul und Wasser, jedoch in so abweichenden Verhältnissen, dass sich keine allgemeine Formel für dieselben entwerfen lässt. Der eigentliche Hisingerit (von Riddarhyttan) besteht, nach Hisinger, aus 36,30 Kieselerde, 44,39 Eisenoxydöxydul und 20,70 Wasser (Summa 101,39), welche Zusammensetzung, unter der Annahme, dass  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{FeO}$  in dem Verhältniss von 1 At. zu 1 At. vorhanden sind, sehr nahe der Formel  $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3 + 6 \text{HO}$  entspricht. Der Thraulit besteht, nach Hisinger's und v. Kobell's Analysen, aus 31,775 — 31,28 Kieselerde, 49,869 — 49,12 Eisenoxydöxydul und 20,0 — 19,12 Wasser; der Gillingit, nach Berzelius, aus 27,50 Kieselerde, 51,50 Eisenoxyd, 11,75 Wasser, 0,77 Manganoxyd und 5,50 Thonerde. Da alle diese Mineralien nicht krystallisirt, undurchsichtig und von dunkelschwarzer (pechschwarzer) Farbe sind, so lässt sich eine mechanische Verunreinigung derselben schwer entdecken. Auch kann es leicht der Fall seyn, dass von dem ursprünglich im Minerale vorhandenen Eisenoxydul ein Theil durch spätere Oxydation in Oxyd umgewandelt worden ist. Beide Ursachen können zur geringen Uebereinstimmung der angeführten Analysen mitgewirkt haben. — Der Hisingerit ist fettglänzend, von unvollkommen muschligem Bruch, besitzt etwa die Härte des Kalkspathes und ein specif. Gew. von 3,0. — Säuren zersetzen ihn leicht und scheiden Kieselerde im schleimigen Zustande ab. Th. S.

Höllenstein s. salpetersaures Silberoxyd.

**Hoffmann's Tropfen**, *Liquor anodynus mineralis Hoffmanni*, Hoffmann's schmerzstillende mineralische Flüssigkeit, der jetzige *Spiritus sulphurico-aethereus* oder Schwefelätherweingeist der Officinen, wurde ursprünglich von Hoffmann durch Destillation eines Gemisches von Alkohol und Schwefelsäure bereitet. In diesem Falle muss das Destillat zur Abscheidung von etwa vorhandener schwefliger Säure mit etwas Braunstein geschüttelt und alsdann in gelinder Wärme rectificirt werden. Jetzt schreiben die Pharmakopöen vor, 1 Th. Aether mit 3 Th. farblosem Spirit oder höchst rectificirtem Alkohol zu mischen. Das Gemisch wird entweder gleich so, wie es ist, verwendet oder zuvor in sehr gelinder Wärme rectificirt, indem man auf 16 Unzen der Mischung eine Unze zurücklässt. Durch die Rectification bekommt das Product einen feinern

Geruch, indem die gewöhnliche Verunreinigung des Schwefeläthers, das sogenannte schwere Weinöl dabei zurückbleibt.

Der Schwefelätherweingeist riecht stark nach Aether. Das specif. Gew. des blofs gemischten ist 0,885 — 0,895. Der durch Destillation von Schwefelsäure und Alkohol dargestellte und rectificirte enthält leicht mehr Aether und hat deshalb ein geringeres specif. Gew. = 0,820 — 0,825. Ein zu großes Verhältniss von Alkohol wird theils an dem höhern specif. Gew. erkannt, theils dadurch, dass man den Liquor mit gleichen Theilen einer Auflösung von essigsäurem Kali (1 Th. essigs. Kali und 1 Th. Wasser) in einer graduirten Glasröhre schüttelt. Es muss sich der vierte Theil an Aether abscheiden. Eine Mischung von 1 Th. Essigäther und 3 Th. Alkohol hat im Gegensatz zu der obigen den jetzt freilich auch nicht eben mehr gebräuchlichen Namen *Liquor anodynus vegetabilis*.  
Wp.

Hohlspath s. Chiastolith.

Hohofen s. Schachtofen.

Holländische Flüssigkeit, Holländisches Oel hat man das Oel des ölbildenden Gases (s. Kohlenwasserstoffe) benannt, weil es zuerst von vier holländischen Chemikern entdeckt wurde.

Hollunderblüthöl, Fliederblüthenöl. *Ol. Sambuci*. Wenn man frisch getrocknete Blüthen von *Sambucus officinalis* mit Wasser übergießt und in der Destillirblase zum Sieden erhitzt, so geht, ehe das Wasser überdestillirt, eine geringe Menge des in den Blumen enthaltenen Oeles als Dampf über, der stark wie diese riecht und beim Einathmen betäubend wirkt. Das übergehende Wasser ist stark gelb gefärbt, und scheidet gelbe Flocken ab, noch mehr, wenn man es mit Kochsalz sättigt; diese sind das flüchtige Stearopten, dem die Blüthen ihren Geruch verdanken. Schüttelt man das Wasser mit Aether, so entzieht dieser ihm das Oel und entfärbt dadurch das Wasser. Die ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdampfen gelbe Krystallblättchen; auch in Alkohol sind sie löslich und daraus krystallisirt zu erhalten. Von kohlen-säurem Kali werden sie ebenfalls mit gelber Farbe gelöst, durch Essigsäure daraus gefällt. Blumen, die schon  $\frac{1}{2}$  Jahr und darüber aufbewahrt sind, geben das gelbe Stearopten nicht mehr. V.

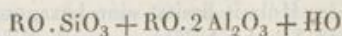
Holmit, Holmesit (von Thomson nach Dr. Holmes in Montreal benannt), Clintonit, rhomboedischer Perlglimmer, Chrysophan. Alle diese Namen trägt ein im körnigen Kalke bei Warwick in Orange County, New-York, vorkommendes glimmerartiges Mineral von gelblich- bis dunkel- und röthlichbrauner Farbe. Es ist etwas härter als Flussspath, besitzt ein specif. Gew. von 3,07 — 3,09, Glasglanz auf den Bruchflächen und Perlmutterglanz auf den Spaltungsflächen. Krystallisirt in hexagonalen Prismen mit vollkommener basischer Spaltbarkeit. In dünnen Blättchen biegsam und durchsichtig, sonst schwach durchscheinend. Der Holmit ist von Richardson<sup>1)</sup> und neuerlich von Plattner<sup>2)</sup> analysirt worden.

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. XIV, 38.

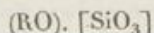
<sup>2)</sup> Breithaupt's Mineralogie, Bd. II, S. 385.

	Richardson	Plattner
Kieselerde . . . .	19,35	21,4
Thonerde . . . .	44,75	46,7
Eisenoxyd . . . .	4,80	4,3
Talkerde . . . .	9,05	9,8
Kalkerde . . . .	11,45	12,5
Manganoxydul . . .	1,35	—
Wasser . . . .	4,55	3,5
Zirkonerde . . . .	2,05	—
Flusssäure . . . .	0,90	—
	<hr/> 98,25	<hr/> 98,2

Der von Richardson gefundene Zirkonerdegehalt dürfte wohl auf einem Irrthume beruhen. Hiervon abgesehen, stehen beide Analysen in ziemlich naher Uebereinstimmung. Das nach der Plattner'schen Analyse sich ergebende Sauerstoffverhältniss ist  $\text{SiO}_3:\text{R}_2\text{O}_3:\text{RO}:\text{HO} = 11,11:23,28:7,45:3,11$ , welches annähernd gleich ist 3:6:2:1 und durch die Formel



ausgedrückt werden kann. Setzt man  $3\text{HO} = 1\text{RO}$  und  $3\text{R}_2\text{O}_3 = 2\text{SiO}_3$  (s. Isomorphie, polymere), so erhält man die Sauerstoff-Proportion  $[\text{SiO}_3]:(\text{RO}) = 26,63:8,49$  oder (wenn jenes approximative Verhältniss 3:6:2:1 zu Grunde gelegt wird)  $= 7:2\frac{1}{3} = 3:1$ . Die Zusammensetzung des Holmit kann folglich auch ganz einfach durch die Formel



dargestellt werden.

Einige Mineralogen sind der Meinung, dass der Seybertit und wahrscheinlich auch der Xanthophyllit mit dem Holmit zu einer Species zu vereinigen seyen. Das erstgenannte dieser Mineralien wurde von Clemson<sup>1)</sup>, das andere von Meitzendorf<sup>2)</sup> analysirt. Die Resultate dieser Analysen sind folgende:

	Seybertit.	Xanthophyllit.
Kieselerde . . . .	17,0	16,30
Thonerde . . . .	37,5	43,95
Eisenoxyd . . . .	5,56	—
Talkerde . . . .	24,3	19,31
Kalkerde . . . .	10,7	13,26
Eisenoxydul . . . .	—	2,53
Natron . . . .	—	0,61
Wasser . . . .	3,6	4,33
	<hr/> 98,76	<hr/> 100,29

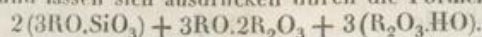
Das Eisen im Seybertit ist hierbei als Eisenoxyd in Rechnung gebracht, obgleich es Clemson als Oxydul angiebt. Der Seybertit besitzt eine bräunlich rothe Farbe und ist in dünnen Blättchen roth durchscheinend, wodurch die erste Annahme hinreichend unterstützt wird. Die angeführte Zusammensetzung des Xanthophyllit ist das Durchschnitts-Resultat von vier nahe mit einander übereinstimmenden Analysen. Als Sauerstoffverhältnisse für diese Mineralien ergeben sich:

<sup>1)</sup> Sillim. Journ. XXIV, 171.

<sup>2)</sup> Pogg. Ann. LVIII, 163.

	SiO <sub>3</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RO	HO
Seybertit	8,82	19,25	12,38	3,19
Xanthophyllit	8,47	20,53	12,38	3,85.

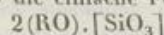
Beide einander sehr ähnliche Sauerstoffverhältnisse sind annähernd = 2:5:3:1, und lassen sich ausdrücken durch die Formel:



Setzen wir dagegen auch hier, wie beim Holmit,  $3HO = RO$  und  $3R_2O_3 = 2SiO_3$ , so erhalten wir die Sauerstoff-Propportionen:

	[SiO <sub>3</sub> ]	(RO)
Seybertit	21,65	13,72
Xanthophyllit	22,15	13,66,

also annähernd 3:2, woraus die einfache Formel



resultirt. Seybertit und Xanthophyllit, deren Identität in chemischer Beziehung wohl nicht zweifelhaft ist, dürften daher dem Holmit an die Seite zu stellen, doch gewiss nicht mit ihm zu einer Species zu vereinigen seyn. Auch von krystallographischer Seite erscheint diese Ansicht gerechtfertigt; denn der Holmit besitzt eine hexagonale Krystallgestalt, während Seybertit und Xanthophyllit, so weit die bisherigen Beobachtungen reichen, klinorhombisch krystallisiren. — Der Seybertit findet sich zu Amity in Orange County, New-York, in einem mit Serpentin gebildeten verbundenem Kalksteine, begleitet von Hornblende, Spinell, Augit und Graphit. Der Xanthophyllit kommt in der Gegend von Slatoust (Ural) in Talkschiefer eingewachsen vor. Th. S.

**Holz.** Das feste Gerüste oder das Skelett der Pflanze besteht, wie in dem Art. *Pflanzenzellenstoff* näher angeführt wird, bei allen Pflanzen gänzlich aus zwei Hauptarten elementarer Organe, den Zellen und den Gefäßen. Beide sind ursprünglich gebildet aus einer durchsichtigen, äußerst dünnen und zarten Membran, welche sowohl dem Volum wie dem Gewicht nach nur einen verhältnismäßig geringen Theil des Pflanzenkörpers ausmacht, während der größere Theil der Masse desselben vom Saft gebildet wird. So lange dieses der Fall ist, ist der betreffende Pflanzentheil saftig oder krautartig, d. h. er lässt sich leicht zerdrücken und zertheilen, und dabei eine große Menge Saft ausfließen. Bei zunehmendem Alter nehmen indess viele Pflanzentheile eine andere Beschaffenheit an; ihr Gehalt an fester Masse vermehrt sich, während die Saftmenge immer geringer wird; zugleich werden sie mehr oder weniger fest, hart und schwieriger zertheilbar, kurz das, was man holzig nennt. Der Vorgang bei dieser Veränderung, der Verholzung, besteht wesentlich darin, dass gewisse in dem Saft aufgelöste Stoffe sich in den Zellen und Gefäßen im festen Zustande ausscheiden, sich innen an die Wand derselben ablagern und dieselben incrustiren, zum Theil wohl auch, insofern die Zellen- oder Gefäß-Membran selbst mit Saft getränkt ist, sich in derselben absetzen, und so, gewissermaßen in molecularer Vereinigung mit der Materie, woraus diese Membran ursprünglich besteht, einen innigen Zusammenhang derselben mit der aufgelagerten Schicht vermitteln. Indem in dieser Art fortwährend neuer fester Stoff sich auf die Membran absetzt, wird die Flüssigkeit aus den Zellen mehr und mehr verdrängt, und diese können sich zuletzt fast ganz mit fester Masse ausfüllen und stellen so den Zustand vollendeter Verholzung dar. Ein

solcher Zustand, in qualitativ und quantitativ verschiedenem Maasse ausgebildet, tritt bei den verschiedensten Pflanzentheilen ein, z. B. bei dem Stengel und der Wurzel, bei vielen Fruchtschaalen, die zum Theil sehr fest und fast steinartig werden, unter gewissen Umständen bei manchen Früchten etc. Am meisten ausgeprägt zeigt er sich jedoch in dem Stamme der mehrjährigen baum- und strauchartigen Gewächse, und bildet hier das, was man im engeren Sinn Holz nennt, und den Gegenstand dieses Artikels ausmacht.

Eine später holzartig werdende Pflanze besteht in ihrer ersten Jugend ganz und gar aus Zellen. Schon in der frühesten Entwicklungsperiode verwandeln sich indess gewisse Zellen, indem die sie trennenden Wände aufgelöst oder resorbirt werden, und dadurch viele in einer Reihe liegende Zellen zu einer Röhre verwachsen, in Gefäße. Zugleich bilden sich sogenannte Faserzellen, d. h. Zellen, die in der Richtung des Stengels verhältnissmäßig sehr lang sind; diese verlaufen parallel mit den Gefäßen, unmittelbar neben und zwischen denselben, und bilden im Verein mit ihnen das, was man Gefäßbündel nennt, und was dem Stengel seine faserige Beschaffenheit ertheilt. Ein System solcher Gefäßbündel steigt von der Spitze der Wurzel aus durch den Stengel aufwärts, und vertheilt sich von da seitwärts in die Zweige und Blätter, auf deren Fläche es sich als Adern und Nerven ausbreitet. In der Wurzel bildet es den centralen Theil oder die Achse und ist hier vom Zellgewebe umgeben; beim Eintritt in den Stengel zertheilt es sich, wenigstens bei den dicotyledonischen Pflanzen, zu denen alle einheimischen Bäume gehören, in eine gewisse Anzahl getrennter Bündel, und diese ordnen sich im Stengel zu einem Cylinder, welcher ein ganz aus Zellen bestehendes Gebilde, das Mark, umschließt und von Zellgewebe umgeben ist. Im Anfange sind die diesen Cylinder bildenden Gefäßbündel weit von einander entfernt, und lassen Streifen von Zellgewebe, die sogenannten Markstrahlen, zwischen sich, durch welche das Mark mit dem äußeren oder Rinden-Zellgewebe in Verbindung steht. Bei fortschreitender Entwicklung der Pflanze rücken sie, indem aus den Zellen der Markstrahlenschicht immer neue Gefäßbündel entstehen, immer dichter zusammen, und die Markstrahlen werden in demselben Maasse schmaler, jedoch nie ganz verdrängt. Der so gebildete Gefäßbündelkreis theilt sich schon im ersten Jahre in zwei in ihrer elementaren Anordnung, wie in ihren Functionen, bestimmt verschiedene Systeme. Der innere und verhältnissmäßig größere Theil besteht nämlich aus Faserzellen mit dazwischen liegenden sich nicht verzweigenden Gefäßen; er ist zur Bildung des Holzkörpers bestimmt. Der äußere verhältnissmäßig dünne, mit jenem concentrische Theil dagegen bildet den Bast; er besteht ebenfalls aus, meist längeren und zäheren Faserzellen und aus Gefäßen, letztere sind aber von den Gefäßen des Holzkörpers dadurch verschieden, dass sie sich netzartig verzweigen und in ihnen eine nach abwärts gerichtete Bewegung des Saftes wahrnehmbar ist. Letzterer ist bei ihnen oft trübe und bildet einen sogenannten Milchsaft, weshalb man sie mit dem allgemeinen Namen Milchsaftgefäße bezeichnet. Beide Systeme sind von einander getrennt durch eine dünne, meist grünlich gefärbte Zellschicht, welche den Namen Cambium führt, und bei der Holzbildung eine wichtige Rolle spielt. Wiewohl der Vorgang dabei keineswegs im Einzelnen vollständig bekannt ist, so lässt sich doch soviel mit ziemlicher Sicherheit annehmen,

dass die Gefäße und Faserzellen des Holzkörpers hauptsächlich den rohen zur Verwendung in der Pflanze noch nicht geeigneten Nahrungssaft in die Blätter führen, dass derselbe sich in dem Zellgewebe derselben vertheilt und ausbreitet, hier durch die dünne Zellenmembran hindurch mit den Bestandtheilen der Luft, welche durch die Spaltöffnungen der Blätter in die Intercellularräume tritt, sich in chemische Wechselwirkung setzt, und, dadurch zur Verwendung in der Pflanze geschickt gemacht, durch den Bast und namentlich durch die Milchsaftegefäße wieder hinabsteigt, um sich von da aus in das Cambium zu ergießen. Dieses bildet nun den Ort, wo der während einer Vegetationsperiode von der Pflanze zubereitete Saft während des darauf folgenden Winters aufbewahrt und wahrscheinlich noch weiter zubereitet wird; es ist die Schicht, aus welcher im Frühjahr bei manchen Bäumen, z. B. den Birken, eine so große Menge zuckerhaltigen Saftes erhalten werden kann. Es ist ferner der Ort, von wo die Bildung neuer fester Masse, das Wachstum des Stengels in die Dicke, ausgeht. Der während des ersten Winters in ihm abgelagerte und zubereitete Saft organisirt sich in ihm in der zweiten Vegetationsperiode zu Faserzellen und Gefäßen; ein Theil derselben, in seiner elementaren Anordnung dem Gefäßbündelsystem des ersten Jahres ähnlich, legt sich als concentrischer Cylinder um diesen herum und bildet eine zweite Holzschicht; ein anderer Theil, aus Faserzellen und Milchsaftegefäßen bestehend, legt sich innen an den schon vorhandenen Bast und bildet eine neue Bastgeschicht. Zwischen beiden bleibt eine Schicht von Cambium übrig und diese spielt in der dritten und in jeder folgenden Periode wieder dieselbe Rolle. Sie nimmt den in jeder Periode gebildeten Saft während des Winters in sich auf, verarbeitet ihn weiter, und giebt in der nächst folgenden Periode zur Bildung einer neuen äußeren Holz- und einer neuen inneren Bastgeschicht Veranlassung, so dass demnach die Anzahl der nach einander abgesetzten Holz- und Bastgeschichten der Anzahl der Jahre, die der Baum alt ist, gleich sein wird. Die Markstrahlen werden dabei zunehmend schmaler und reduciren sich endlich auf dünne Platten oder Lamellen, welche in radialer Richtung die Holz- und Bastgeschichten durchsetzen, und so einerseits das Mark, andererseits das den Bast umgebende und durch das Wachsen des Stammes häufig rissig werdende Rindenzellgewebe mit dem Cambium in Verbindung halten. Die nach einander abgesetzten Bastgeschichten sind in der Regel sehr dünn, innig mit einander verwachsen, und von gleichmäßiger Textur und Farbe, daher auf dem Querschnitt des Stammes nur un deutlich oder gar nicht von einander zu unterscheiden. Die einzelnen Holzschichten dagegen sind nicht nur meist dicker, sondern die Theile, aus denen sie bestehen, sind in ihnen auch meist ungleichmäßig vertheilt; die Gefäße liegen nämlich in jeder Schicht im Allgemeinen hauptsächlich in der Nähe der inneren Seite, und ertheilen, indem sie einen größeren Durchmesser haben und ihre Wände meist heller gefärbt sind wie die der Faserzellen, diesen Theilen eine mehr poröse Beschaffenheit und hellere Farbe, während die äußere Partie jeder Schicht vorzugsweise aus den engeren, dicht zusammen liegenden, sich stark incrustirenden, und dadurch dunkel gefärbten Faserzellen besteht, und deshalb eine dichtere Beschaffenheit und dunklere Farbe besitzt. Dadurch wird es möglich, auf dem Querschnitt des Stammes die Holzschichten der einzelnen Jahre von einander zu unterscheiden; sie zeigen sich hier als unregelmäßige,



durch locale Einflüsse an verschiedenen Stellen oft ungleich entwickelte und daher ungleich breite Ringe, sogenannte Jahresringe, deren Anzahl mit dem Jahresalter des betreffenden Stammes oder Astes übereinstimmt. Die Holzschichten sind übrigens, so wie sie sich aus dem Cambium bilden, noch nicht fertiges Holz; jede Schicht besteht vielmehr im Anfange aus nicht incrustirten, mit Saft gefüllten Faserzellen und Gefäßen und geht erst allmählig in den Zustand des vollkommenen Holzes über, dadurch, dass ihre Theile, und namentlich die Faserzellen, welche die grössere Masse des Holzes ausmachen, sich auf angegebene Art incrustiren und mehr oder weniger mit fester Materie ausfüllen. Diese Incrustation oder eigentliche Holzbildung erfordert zu ihrer möglichst vollständigen Ansbildung bei manchen Bäumen eine lange Zeit, woher es kommt, dass das Holz solcher Bäume nur bei verhältnissmässig grossem Alter die Dichte und Festigkeit annimmt, deren es fähig ist, während bei anderen Bäumen schon in weit kürzerer Zeit das Maximum der Verholzung eintritt. Allgemein ist in jedem Baum die Verholzung in den innersten Schichten am meisten, in den äusseren und namentlich den dem Cambium zunächst liegenden Schichten am wenigsten vorgeschritten; jene bilden das eigentliche Holz, das Kernholz, diese das noch unvollkommen holzige, erst später ganz zu Holz werdende Gewebe, den Splint. Es ist übrigens bis jetzt nicht bekannt, welche in dem Saft aufgelöste Substanz die Incrustation und dadurch die Holzbildung bewirkt, und eben so wenig, aus welcher Materie die Zellen- und Gefäßwand ursprünglich entsteht, obgleich man geneigt ist, als letztere Dextrin oder Gummi (und Zucker) anzunehmen; man kann indess wohl mit Bestimmtheit annehmen, dass erstere sowohl wie letztere aus dem im Cambium angehäuften Saft herkommt, welcher sich von diesem aus, vielleicht hauptsächlich durch Vermittelung der Markstrahlen, in die Holzschichten verbreitet.

In ihrem Aeußeren oder ihren physikalischen Eigenschaften sind nicht nur die verschiedenen Hölzer sehr verschieden, sondern es kann auch eine und dieselbe Holzart je nach ihrem Alter, dem Klima und Standort, welchem sie entnommen wurde, darin beträchtliche Abweichungen zeigen, so jedoch, dass man an der Gesamtheit der Eigenschaften bei gehöriger Uebung die hauptsächlichsten Holzarten meist mit Sicherheit erkennen und unterscheiden kann. — Die Farbe der Hölzer, von meist nicht genau bekannten organischen Materien herrührend, ist bekanntlich sehr verschieden, und je nach der Vertheilung dieser Materien in den verschiedenen Partien der Holzmasse, meist ungleich, in Streifen, Flecken, Wolken etc. vertheilt. Die einheimischen Holzarten haben meist eine helle, weisse, gelbliche oder bräunliche Farbe von nicht sehr ausgezeichnetem Ansehen; die außereuropäischen Hölzer haben dagegen zum Theil eine dunkle und schöne Färbung, und einzelne, wie das Ebenholz, sind ihrer ganzen Masse nach schwarz. Im Allgemeinen wird die Farbe bei einer Holzart um so dunkler, je älter sie wird, und die meisten Hölzer haben ausserdem die Eigenschaft, nach ihrer Fällung mehr oder weniger ihre Farbe zu ändern oder nachzudunkeln, was gewöhnlich in einer chemischen Veränderung der färbenden Materie durch den Sauerstoff der Luft seinen Grund zu haben scheint. — Hinsichtlich ihrer Härte werden die Holzarten gewöhnlich in harte, halbharte und weiche eingetheilt. Zu den ersteren gehört das Holz der Eiche, Ulme, Roth- und Weissbuche, des Buchsbaums, das

Birn-, Pflaumen- und Kastanienbaumholz u. a.; zu den halbharten zählt man das Eschen-, Ahorn-, Akazien-, Birken-, Erlen-, Lärchen- und Kieferholz; weiche Hölzer liefern die Fichte, Tanne, Linde, Pappel, Weide etc. Diese Eintheilung ist jedoch insofern unbestimmt und willkürlich, als zwischen diesen drei Classen keine scharfen Gränzlinien vorhanden sind, sondern die Holzarten in Wirklichkeit unzählige Abstufungen der Härte darbieten. — Das specif. Gewicht des Holzes kann in zweifachem Sinn genommen werden, je nachdem man nämlich die eigentliche von eingeschlossener Luft gänzlich befreite feste Holzmasse, wie sie durch Zertheilung des Holzes und Verdrängung der adhären- den Luft durch eine Flüssigkeit erhalten wird, oder das Holz, wie es sich direct darstellt, d. h. mit Einschluss seiner zum Theil mit Luft gefüllten Poren (Zellen- u. Gefäßräume), in Betracht zieht. Im ersten Sinn genommen, ist alles Holz specifisch schwerer wie Wasser, und zeigt bei verschiedenen Hölzern im specif. Gewicht nur geringe Abweichungen; die Holzfasern von Tannen- und Ahornholz hat z. B. 1,46, die von Eichen- und Buchenholz 1,53, von Birken- und Pappelholz 1,48, von Mahagoniholz 1,68 specif. Gewicht. Betrachtet man dagegen, wie es gewöhnlich geschieht und für die Praxis allein von Interesse ist, das Holz mit Einschluss seiner Poren, so fällt das specif. Gewicht viel geringer und verschieden aus, je nachdem die Hölzer mehr oder weniger porös, und mehr oder weniger trocken, d. h. die Poren mehr oder weniger mit Luft oder mit Wasser ausgefüllt sind. Nur bei den dichtesten ist dasselbe so groß, dass sie in Wasser zu Boden sinken, was jedoch bei allen erfolgt, wenn das Wasser sie vollständig durchdringt und alle Luft aus ihnen verdrängt. Es ist übrigens nicht bloß bei verschiedenen Hölzern sehr ungleich, sondern auch bei einer und derselben Holzart zeigen sich darin beträchtliche Abweichungen, indem das Klima und der Standort der Bäume auf die Dichtigkeit des Holzes Einfluss haben, und auch mit dem Alter des Baumes die Dichtigkeit zunimmt (weshalb z. B. das Kernholz specifisch schwerer ist wie der Splint von demselben Baum). Daher lässt sich für das specifische Gewicht einer Holzart keine bestimmte Zahl angeben, sondern es lassen sich nur zwei Gränzwerte aufstellen, zwischen denen das specif. Gewicht der betreffenden Holzart gewöhnlich liegt, und die zum Theil weiter auseinander liegen, wie die specif. Gewichte zweier verschiedenen Holzarten. Solche Gränzwerte sind in der nachfolgenden, aus Karmarsch's Grundriss der mechanischen Technologie entlehnten Tabelle für die gebräuchlichsten Holzarten zusammengestellt:

Namen der Holzarten.	Specifisches Gewicht.				Gewicht von 1 Cub. Fufs, luft-trocken, nach der Mittelzahl.
	Im frischen (grünen) Zustande		Im lufttrockenen Zustande		
	Gränzen	Mittelzahl	Gränzen	Mittelzahl	
Ahorn . . . . .	0,843—0,944	0,893	0,645—0,750	0,697	37 Pfd. <sup>1)</sup>
Apfelbaum . . . . .	0,960—1,137	1,048	0,734—0,793	0,763	41 "
Birke . . . . .	0,851—0,987	0,919	0,688—0,738	0,713	38 "
Birnbaum . . . . .			0,646—0,732	0,689	37 "
Buche (Rothbuche) . . . . .	0,852—1,109	0,980	0,690—0,852	0,771	41 "
Buchsbaum . . . . .			0,912—1,031	0,971	52 "
Ceder . . . . .			0,561—0,575	0,568	30 "
Ebenholz (schwarzes) . . . . .			1,187—1,331	1,259	67 "
Eiche . . . . .	0,885—1,062	0,973	0,650—0,920	0,785	42 "
Erle . . . . .	0,809—0,994	0,901	0,505—0,680	0,592	31 "
Esche . . . . .	0,778—0,927	0,852	0,540—0,845	0,692	37 "
Fichte (Rothtanne) . . . . .	0,848—0,993	0,920	0,454—0,481	0,467	25 "
Föhre . . . . .	0,811—1,005	0,908	0,763	0,763	41 "
Grenadillholz (braunes) . . . . .			0,973	0,973	52 "
„ (braun Eisen-grenadill) . . . . .			1,185	1,185	63 "
„ (schwarz Eisen-grenadill) . . . . .			1,283	1,283	68 "
Lärche . . . . .	0,694—0,924	0,809	0,565	0,565	30 "
Linde . . . . .	0,710—0,878	0,794	0,559—0,604	0,581	31 "
Pappel . . . . .	0,758—0,956	0,857	0,383—0,591	0,487	26 "
Pockholz . . . . .			1,263—1,342	1,302	69 "
Tanne (Weifstanne) . . . . .	0,894	0,894	0,498—0,746	0,622	33 "
Ulme . . . . .	0,878—0,941	0,909	0,568—0,671	0,619	33 "
Weide . . . . .	0,838—0,855	0,846	0,392—0,530	0,461	25 "
Weifsbuche (Hainbuche) . . . . .	0,939—1,137	1,038	0,728—0,790	0,759	40 "

Aufser der Farbe, der Härte und dem specif. Gewicht würden bei einer erschöpfenden Behandlung noch mancherlei Eigenschaften, in denen die Hölzer zum Theil auch sehr verschieden sind, wie z. B. Festigkeit, Structur, Spaltbarkeit etc., in Betracht zu ziehen seyn, diese müssen indess, insofern sie hauptsächlich nur auf die mechanische Verarbeitung des Holzes Bezug haben, hier übergangen werden.

Was die Zusammensetzung und die chemische Beschaffenheit des Holzes anlangt, so besteht dasselbe zunächst aus der festen Holzmasse und aus dem Saft. Erstere wird gebildet durch die ursprüngliche Zellen- und Gefäßmembran, durch die incrustirende Materie, welche sich später auf- und in derselben ablagert, und dadurch die Verholzung bewirkt, und durch andere, möglicherweise sehr verschiedenartige Stoffe, welche sich ebenfalls im unlöslichen Zustande ausgeschieden haben, z. B. Harze, Stärke etc. Der Saft besteht aus Wasser, welches verschiedene Stoffe aufgelöst enthält, die sich im Allgemeinen in organische und unorganische eintheilen lassen. Letztere bleiben beim Verbrennen des Holzes zurück und bilden dann die Holzasche. Es ist jedoch anzunehmen, dass auch die feste Holzmasse immer unorganische Stoffe, wie Kieselsäure, Kalk etc. enthält, sey es, dass diese mit der in-

<sup>1)</sup> Hannov. Maafs und Gewicht.

crustirenden Materie oder vielleicht auch mit der Zellenmembran innig verbunden, oder dass sie unter sich oder mit organischen Säuren zu unlöslichen Salzen vereinigt sind. Diese bleiben beim Verbrennen des Holzes ebenfalls zurück und vermehren die Menge der Asche. Nach einer anderen Rücksicht bei der Eintheilung kann das ganze frische oder lufttrockene Holz auch angesehen werden als bestehend aus den drei Hauptstoffen: Wasser, unorganischer und organischer Materie, wobei die beiden letzteren theils der festen Holzmasse, theils dem Saft angehören. Da nun das relative Verhältniss dieser drei Stoffe, und die Zusammensetzung des Gemenges der beiden letzteren von Interesse ist, und überdies in Bezug auf die relative Menge und die Zusammensetzung der in gelöster und in ungelöster Form im Holze enthaltenen unorganischen Stoffe bis jetzt keine specielle Versuche vorliegen, so mag, bevor die einzelnen näheren Bestandtheile des Holzes einer Erörterung unterliegen, die Zusammensetzung des Holzes zunächst in Bezug auf diese drei Stoffe betrachtet werden.

Der Wassergehalt des lebenden oder frisch gefällten Holzes ist von mehreren Umständen abhängig. Er wird zunächst bedingt durch das Alter und die Dichtigkeit des Holzes und nimmt mit Zunahme derselben ab; er ist also gröfser im Splint und in dem Holz jüngerer Zweige, wie in dem Kernholz eines alten Stammes. Er hängt ferner, wie die Versuche von Schübler und Neuffer gezeigt haben, von der botanischen Art ab, und ist im Allgemeinen bei den weichen Hölzern gröfser wie bei den harten. Diese Beobachter fanden nämlich in dem frisch gefällten Holz der nachstehenden Bäume in 100 Gewichtstheilen die nebenstehenden Wassermengen:

Hainbuche, <i>Carpinus betulus</i> . . . . .	18,6
Saalweide, <i>Salix Caprea</i> . . . . .	26,0
Ahorn, <i>Acer pseudoplatanus</i> . . . . .	27,0
Vogelbeere, <i>Sorb. aucuparia</i> . . . . .	28,3
Esche, <i>Fraxin. excelsior</i> . . . . .	28,7
Birke, <i>Betula alba</i> . . . . .	30,8
Mehlbeere, <i>Crataeg. torminal.</i> . . . .	32,3
Traubeneiche, <i>Querc. Robur</i> . . . . .	34,7
Stieleiche, <i>Querc. pedunculat.</i> . . . .	35,4
Weisstanne, <i>Pin. Abies dur.</i> . . . . .	37,1
Rosskastanie, <i>Aescul. Hippocast.</i> . . . .	38,2
Kiefer, <i>Pin. sylvestr. Linn.</i> . . . . .	37,7
Rothbuche, <i>Fag. sylvatica</i> . . . . .	39,7
Erle, <i>Betul. alnus</i> . . . . .	41,6
Espe, <i>Popul. Tremula</i> . . . . .	43,7
Ulme, <i>Ulmus campestr.</i> . . . . .	44,5
Rothanne, <i>Pin. Picea dur.</i> . . . . .	45,2
Linde, <i>Tilia europaea</i> . . . . .	41,1
Ital. Pappel, <i>Popul. dilat.</i> . . . . .	48,2
Lärche, <i>Pin. Larix</i> . . . . .	48,6
Baumweide, <i>Popul. alba</i> . . . . .	50,6
Schwarzpappel, <i>Popul. nigra</i> . . . . .	51,8

Der Wassergehalt des lebenden Holzes variirt ausserdem offenbar nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft und des Bodens, und hängt

überdies sehr von der Jahreszeit ab, ist nämlich im Frühjahr und Sommer erheblich größer wie im Spätherbst und Winter, weshalb letztere Jahreszeit, wo nicht andere Gründe dagegen sind, die passendste Fällungszeit ist. Schübler und Neuffer fanden z. B. im Holze von *Pin. abies* und von *Fraxin. excelsior* im Januar beziehungsweise 52,7 und 28,8, im April dagegen 61,0 und 38,6 Proc. Wasser. Lässt man das frisch gefällte Holz, vor Regen geschützt, längere Zeit, z. B. ein Jahr lang oder länger, an der Luft liegen, so verliert es eine gewisse Menge seines Wassers durch Verdunstung, und gelangt dabei zuletzt zu einem Trockenheitsgrade, bei welchem es, so lange die äußeren Umstände dieselben sind, kein Wasser mehr verliert, und demnach sein Gewicht nicht mehr verringert. Das von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft abhängige Verdampfungsvermögen des Wassers hat sich dann mit der hygroskopischen Eigenschaft des Holzes, welche wohl am richtigsten als eine Flächenanziehung, als eine Verdichtung des Wasserdampfes durch die verhältnissmäßig sehr große Oberfläche der Faserzellen und Gefäße anzusehen ist, in's Gleichgewicht gesetzt. Sobald die Temperatur der Luft größer oder geringer wird, oder ihr relativer Feuchtigkeitsgehalt ab- oder zunimmt, wird dieses Gleichgewicht gestört, und das Holz wird in dem einen Fall noch eine gewisse Menge Wasser durch Verdunstung verlieren, im anderen Fall Wasserdampf aus der Luft verdichten, und dieser Vorgang wird von einer entsprechenden Aenderung des Volums begleitet seyn, welche in der Praxis unter den Benennungen Schwinden und Quellen des Holzes bekannt und vielfach unerwünscht ist. Der Wassergehalt des lufttrockenen Holzes ist demnach veränderlich, jedoch nur innerhalb gewisser einander nahe liegender Gränzen. Nach den Versuchen von Rumford ist er bei den verschiedenen Hölzern unter übrigens gleichen Umständen nicht sehr verschieden, jedoch im Allgemeinen bei den weichen Hölzern größer wie bei den harten; in ersteren (Pappel) fand er als Maximum seiner Versuchsreihe 19,55, in letzteren (Eiche) als Minimum 16,64 Proc. Als mittlerer Wassergehalt des lufttrockenen Holzes kann hiernach, und da dasselbe meist nicht so lange liegen bleibt, bis es in aller Strenge lufttrocken geworden ist, etwa 20 Proc. angenommen werden. Die vollständige Austrocknung des Holzes, wie sie zur Bestimmung seines Wassergehaltes erforderlich ist, kann nur dadurch erreicht werden, dass man es längere Zeit einer über 100° liegenden Temperatur aussetzt. Rumford trocknete bei seinen Versuchen das Holz z. B. bei 136°. Liefs er das so ausgetrocknete Holz an der Luft liegen, so zog dasselbe innerhalb 24 Stunden im Winter (bei 7°,4 C.) 17 bis 19, im Sommer (bei 16°,6 C.) 6 bis 9 Proc. Wasser wieder an, woraus die außerordentlich große Anziehungskraft der Holzfaser zum Wasserdampfe hervorgeht.

Die unorganischen Bestandtheile des Holzes sind bisher im Allgemeinen nur in dem Zustande untersucht worden, wie sie beim Verbrennen oder dem Einäschern des Holzes zurückbleiben. Bei dieser Operation werden aber in der Verbindungsweise dieser Stoffe zum Theil sehr bedeutende Aenderungen hervorgebracht, und die Zusammensetzung der Asche giebt daher über ihre Verbindungsweise in der lebenden Pflanze und mithin über den Zweck, den sie für dieselbe erfüllen, nur sehr mangelhaften Aufschluss. Ein großer Theil der unor-

ganischen Basen ist in der lebenden Pflanze mit organischen Stoffen verbunden; diese werden beim Verbrennen gänzlich zerstört und die Basen in kohlensaure Salze verwandelt. Bei nicht mit besonderer Vorsicht ausgeführter Einäscherung kann ferner die Kieselsäure vorhandene Salze von anderen Säuren zersetzen, und dadurch entweder, wie bei phosphorsauren Salzen, die quantitative Zusammensetzung derselben verändern, oder auch die Säuren, wie Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, geradezu austreiben, welche dann, letztere durch die Kohle zu Phosphor reducirt, sich verflüchtigen; in anderen Fällen können Alkalien, Chlormetalle etc. verdampfen u. a. m. (s. d. Art. Asche, Pflanzen-). Um die Verbindungsweise der unorganischen Stoffe in der lebenden Pflanze zu ermitteln, giebt es wohl, wenigstens in Bezug auf die mit organischen Materien verbundenen, kein anderes Mittel, als die Pflanze, und zwar ihre verschiedenen Theile, z. B. Holz und Bast, für sich, mit Wasser auszuziehen und diesen Auszug allseitig zu untersuchen, und ebenso die unlöslichen Verbindungen wo möglich durch geeignete Lösungsmittel aufzulösen und ihrer Natur nach zu bestimmen, oder doch wenigstens die Pflanzentheile erst nach dem Ausziehen mit Wasser einzuäschern, und die so erhaltene Asche der Untersuchung zu unterwerfen. Was die bisherigen Untersuchungen über die Aschenbestandtheile des Holzes ergeben haben, besteht in einigen empirischen Thatsachen, welche nun in der Kürze anzuführen sind. Zunächst hat sich gezeigt, dass nicht blofs botanisch verschiedene Bäume, sondern auch verschiedene Individuen einer und derselben botanischen Art, auf verschiedenem Boden gezogen, sowohl beim Verbrennen eine sehr ungleiche relative Aschenmenge zurücklassen, als auch in der Zusammensetzung der Asche sehr von einander abweichen können. Es scheint darnach, dass, wenn auch, wie nicht zu bezweifeln ist, die Bäume einen gewissen Theil der unorganischen Stoffe zur Erreichung gewisser Lebenszwecke nöthig haben und verwenden, sie doch auch Stoffe aus dem Boden aufnehmen, die für sie direct keinen Zweck haben, sondern die blofs deshalb in sie eingehen, weil sie zufällig in dem Wasser des Bodens gelöst sind. Belege hierfür finden sich in den nachstehenden Tabellen, von denen die erste eine Zusammenstellung der von verschiedenen Beobachtern beim Verbrennen der nebenstehenden lufttrockenen Hölzer oder Sträucher und ihrer Theile gefundenen procentischen Aschenmenge enthält, in der zweiten dagegen zur Vergleichung beispielsweise zwei Analysen der Asche von Buchenholz von verschiedenen Standpunkten, so wie Analysen der Asche von Buchenrinde, Tannenholz, Tannenrinde und Tannennadeln zusammengestellt sind <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In Betreff weiterer Angaben über die Zusammensetzung der Holzasche s. d. Art. Pottasche und Asche, Pflanzen-.

Art		Aschenmenge von 100 Theilen nach								
der Gewächse	des Organs	Karsien	Berthier	Mollérat	Saussure	Hertwig	Chevaudier			
Eiche . . .	Holz . . . . .	{jung 0,15 {alt 0,11	3,30	1,40	0,2		1,94			
	Aeste . . . . .							0,4	1,49	
	Junge Zweige								1,32	
	Rinde . . . . .							6,00	6,0	
	Blätter . . . . .								5,5	
Rothbuche	Holz . . . . .	{jung 0,37 {alt 0,40		0,612		0,38	0,73			
	Aeste . . . . .								1,54	
	Junge Zweige								0,72	
	Rinde . . . . .								6,62	
Hainbuche	Holz . . . . .	{jung 0,32 {alt 0,35		1,14	0,6					
	Splint . . . . .							0,7		
	Rinde . . . . .							13,4		
Erle . . . . .	Holz . . . . .	{jung 0,35 {alt 0,40		1,39						
Birke . . .	Holz . . . . .	{jung 0,25 {alt 0,30	1,00	1,07			0,57			
	Aeste . . . . .								1,00	
	Junge Zweige								0,48	
Kiefer . . .	Holz . . . . .	0,15		1,68						
Tanne . . .	Holz . . . . .	{jung 0,22 {alt 0,25								
	Rinde . . . . .					1,78				
	Nadeln . . . . .					2,31				
Fichte . . .	Holz . . . . .	{jung 0,12 {alt 0,15	0,83	1,80	1,19					
	Nadeln . . . . .								2,60	6,25
Espe . . . .	Stamm u. Aeste						1,49			
	Aeste . . . . .						2,38			
Linde . . . .	Holz . . . . .	0,40	5,00	1,45						
Weide . . .	Holz . . . . .						2,94			
	Aeste . . . . .						3,66			
Pappel . . .	Holz . . . . .			1,306	0,80					
Ulme . . . .	Holz . . . . .			2,28						
Esche . . . .	Holz . . . . .			2,30						
Hollunder	Stamm . . . . .		1,64	1,39						

Bestandtheile	der Asche von					
	Buchenholz n. Souchay	Buchenholz	Buchenrinde	Tannenholz	Tannenrinde	Tannennadeln
	nach Hertwig					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlensaures Kali . . . . .	14,80	11,72	3,02	11,30	2,95	29,09
„ Natron . . . . .	3,02	12,37		7,42		
Schwefelsaures Kali . . . . .		3,49				
Chlornatrium . . . . .	0,13					
Kohlensaurer Kalk . . . . .	68,75	49,54	64,76	50,94	64,98	15,41
Talkerde . . . . .	7,16	7,74	16,90	5,60	0,93	3,89
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	1,47					
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	2,55	3,32	2,71	4,43	5,03	
„ „ Talkerde . . . . .		2,92	0,66	2,90	4,18	
„ „ Eisenoxyd . . . . .	1,18	0,76	0,46	1,04	1,04	38,36
„ „ Thonerde . . . . .		1,51	0,84	1,75	2,42	
„ „ Manganoxydul . . . . .		1,59				
Kieselsäure . . . . .	0,94	2,46	9,04	13,37	17,28	12,36

Die erste dieser Tabellen giebt in auffälliger Weise zu erkennen, wie sehr die Aschenmenge sowohl bei derselben, wie bei verschiedenen Holzarten variiren kann, was offenbar der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens zugeschrieben werden muss. Während sie einerseits bis auf 0,11 Proc. sinkt, steigt sie andererseits (bei Lindenholz) bis auf 5 Proc. Die Vergleichung der Aschenmengen von verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes führt ferner, wenn auch Ausnahmen davon sich zeigen, doch im Allgemeinen zu dem Resultat, dass die jüngeren Organe oder im Allgemeinen diejenigen, welche noch in einer lebhaften Entwicklung oder Umbildung begriffen sind, oder zur Entwicklung anderer Theile in sehr thätiger Weise mitwirken, wie die Zweige, Blätter, Rinde, weit mehr unorganische Stoffe enthalten, wie das eine weniger active Rolle spielende Holz, wodurch es sich bestätigt, dass die unorganischen Stoffe an den in der Pflanze vor sich gehenden Processen der Entwicklung und Umbildung einen wesentlichen Antheil nehmen. Aus der zweiten Tabelle, welche zugleich über die Zusammensetzung der Holzasche im Allgemeinen Aufschluss giebt <sup>1)</sup>, geht hervor, dass die Asche von einer und derselben Holzart, z. B. vom Buchenholz, wenn sie von verschiedenen Standpunkten her stammt, eine ganz abweichende

<sup>1)</sup> Die hier aufgeführten Analysen, welche schon vor längerer Zeit und daher nicht mit den jetzt zu Gebote stehenden Hilfsmitteln ausgeführt wurden, würden, wenn man sie wiederholte, wohl einige Berichtigungen erfahren. So ist z. B. das Vorkommen von Thonerde in Pflanzenaschen bis jetzt nicht erwiesen, und sogar ganz unwahrscheinlich, da keine lösliche Thonerde-Verbindung im Boden bekannt ist. Ferner ist die Masse, welche bei Behandlung der Asche mit Wasser und Säure zurückbleibt, nicht bloß Kieselsäure, wie bei diesen Analysen wahrscheinlich angenommen ist, sondern meist ein unlösliches Silicat von verschiedenen erdigen Basen. Ein Theil der Kieselsäure ist ferner in löslicher Verbindung mit Alkali, ein anderer oft in durch Salpetersäure aufschließbarer Verbindung mit Kalk oder Talkerde vorhanden etc.



Zusammensetzung haben kann. Dabei ist indess bemerkenswerth, dass, wenn in der einen Asche die Menge irgend einer der mit Kohlensäure verbundenen Basen geringer ist, wie in einer anderen, dafür in der Regel eine andere Basis in um so größerer Menge auftritt. So ergab z. B. die Analyse in der Asche I. einen weit geringeren Alkaligehalt, wie in der Asche II, dafür ist aber der Gehalt an Kalk in ersterer um so größer. Es lässt sich daraus schliessen, dass die Basen, welche in den Pflanzen mit organischen Stoffen verbunden sind, sich gegenseitig vertreten können, oder dass eine Pflanze, die zur Erzeugung irgend eines ihrer Bestandtheile einer Basis bedarf, dazu z. B. Kali, Natron oder Kalk in wechselnden Verhältnissen verwendet, je nachdem der Boden ihr den einen oder anderen dieser Stoffe in größerer Menge darbietet, weshalb die Vertretung der Basen auch, wie Liebig zuerst hervorgehoben hat, im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte statt zu finden scheint. Die Möglichkeit einer solchen Vertretung, ohne dass dadurch das Gedeihen der Pflanze beeinträchtigt wird, gilt jedoch wohl immer nur bis zu einem gewissen Grade, denn es giebt gewiss viele Fälle, wo das Kali oder Natron, deren die Pflanze für einen gewissen Zweck bedarf, keineswegs z. B. durch Kalk vollständig ersetzt werden kann, und wieder andere, wo der Kalk einen gewissen Zweck erfüllt, zu welchem das Alkali nicht brauchbar seyn würde. Die zweite Tabelle lässt außerdem erkennen, dass die Aschen von verschiedenen Theilen eines und desselben Baumes sehr abweichend zusammengesetzt sind, was offenbar darin seinen Grund hat, dass in verschiedenen Organen oft ungleiche chemische Prozesse stattfinden, und dass jedes Organ vorzugsweise diejenigen unorganischen Stoffe aufnimmt, welche ihm für diese Prozesse nöthig sind.

Die organische Masse des Holzes, d. h. das Gemenge von fester Holzsubstanz und Saftbestandtheilen, wie es nach dem vollständigen, durch Wärme bewirkten Austrocknen des Holzes (mit Einschluss der Aschenbestandtheile) zurückbleibt, ist von mehreren Chemikern analysirt worden. Wir lassen die Resultate dieser Analysen hier folgen:

Art des Holzes	Bestandtheile in 100 Th.			Beobachter
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	
Ahorn ( <i>Acer campestre.</i> )	49,80	6,31	43,89	Schödler u. Petersen
Birke ( <i>Betula alba</i> ) . . .	48,60	6,37	45,02	„ „ „
Buche ( <i>Fag. sylvatica</i> ) .	48,53	6,30	45,17	„ „ „
	51,45	5,82	42,73	Gay-Lussac u. Thénard
	54,35	6,25	39,50	Payen
Eiche ( <i>Querc. Robur</i> ) . .	49,43	6,07	44,50	Schödler u. Petersen
	52,54	5,69	41,78	Gay-Lussac u. Thénard
	54,44	6,24	39,32	Payen

Art des Holzes.	Bestandtheile in 100 Th.			Beobachter.
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff	
Esche ( <i>Fraxin. excelsior</i> )	49,36	6,07	44,57	Schödler u. Petersen
Fichte ( <i>Pin. sylvestris</i> ) . . .	49,94	6,25	43,81	„ „ „
Kiefer ( <i>Pin. picea</i> ) . . .	49,59	6,38	44,02	„ „ „
Lärche ( <i>Pin. Larix</i> ) . . .	50,11	6,31	43,58	„ „ „
Linde ( <i>Tilia europaea</i> )	49,41	6,86	43,73	„ „ „
Pappel ( <i>Popul. nigra</i> ) . .	49,70	6,31	43,99	„ „ „
Tanne ( <i>Pin. Abies</i> ) . . .	49,95	6,41	43,65	„ „ „
Ulme ( <i>Ulm. campestr.</i> ) . .	50,19	6,43	43,39	„ „ „
Weide ( <i>Salix fragil.</i> ) . .	48,44	6,36	44,80	„ „ „
	50,00	5,55	44,44	Prout

In Betreff dieser Analysen ist zu bemerken, dass diejenigen von Gay-Lussac und Thénard, so wie die von Prout, sich auf Holz beziehen, welches durch vorhergehende Behandlung mit Weingeist, Alkalien und Säuren von den darin löslichen Stoffen befreit war. Durch diese Behandlung wird aber, wie aus den noch anzuführenden Versuchen von Payen hervorgeht, der Kohlenstoffgehalt des Holzes verringert, und es ist daher anzunehmen, dass der von ihnen gefundene Kohlenstoffgehalt für gewöhnliches, nicht mit Lösungsmitteln behandeltes Holz eher zu klein als zu groß ist. Dies bestätigt sich auch durch die Analysen von Payen, welche sich auf unverändertes Holz beziehen. Vergleicht man aber diese mit den Analysen von Schödler und Petersen, so findet sich in letzteren ohne Ausnahme ein weit geringerer Kohlenstoffgehalt. Die Vermuthung erscheint daher nicht unbegründet, dass Schödler und Petersen bei ihren Analysen keine vollständige Verbrennung des Holzes erreichten, und daher den Kohlenstoffgehalt kleiner fanden, als er in Wirklichkeit ist; es ist deshalb eine Wiederholung der Analysen wünschenswerth. Im Uebrigen ergeben die Analysen das Resultat, dass die botanisch verschiedenen Holzarten in der Zusammensetzung ihrer organischen Masse nur wenig von einander abweichen, und nahezu dieselbe Zusammensetzung haben. Es erklärt sich dieses dadurch, dass die Zellen- und Gefäßmembran, und wahrscheinlich auch die eigentliche incrustirende Substanz, in allen Holzarten dieselbe Zusammensetzung haben, und dass die übrigen Bestandtheile, welche bei den verschiedenen Hölzern zum Theil nicht dieselben sind, und daher eine abweichende Zusammensetzung bedingen müssten, im Verhältniss zu diesen einen zu geringen Theil der Holzmasse ausmachen, um diesen Einfluss in sehr merklichem Grade auszuüben. Da die Wärmemenge, welche durch Verbrennen des Holzes erzeugt wird, von seinem Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff abhängt, so lässt sich aus der nahezu gleichen Zusammensetzung der verschiedenen Hölzer weiterhin schließen, dass sie auch in ihrem Wärme-Effect näherungsweise übereinstimmen, d. h. dass gleiche Gewichte der verschiedenen Hölzer, gleichen Trockenheitsgrad vorausgesetzt, durch

Verbrennen gleich viel Wärme erzeugen, woraus folgt, dass die durch Verbrennen gleicher Raumtheile der Hölzer erzeugten Wärme-Mengen den specif. Gewichten der Hölzer proportional sind. Daraus folgt jedoch nicht, dass die verschiedenen Hölzer in Bezug auf Wärme-Erzeugung durch Verbrennen sich in jeder Hinsicht gleich verhalten, es findet vielmehr in dieser Beziehung der Unterschied Statt, dass die weichen Hölzer, weil sie wegen ihrer lockeren Beschaffenheit dem Sauerstoff mehr Zutritt in's Innere gestatten, im Allgemeinen leichter und rascher verbrennen, und deshalb bei gleichem Gewicht zwar keine größere Wärme-Menge geben, wie die harten Hölzer, aber diese Wärme-Menge in kürzerer Zeit zu entwickeln und daher einen höheren Hitzgrad zu erzeugen im Stande sind, eine Verschiedenheit im Verhalten, auf welche übrigens noch mancherlei andere Umstände, wie der Grad der Zertheilung, der Trockenheitszustand, die Menge der zuströmenden Luft etc. von Einfluss sind. — Als Ergebniss der aufgeführten Analysen ist noch hervorzuheben, dass alle Hölzer mehr Wasserstoff enthalten, wie nöthig wäre, um mit dem in ihnen enthaltenen Sauerstoff Wasser zu bilden. Noch ist zu bemerken, dass unter den Saftbestandtheilen der Bäume sich auch stickstoffhaltige befinden, dass die Hölzer daher auch, wenn auch in geringer Menge, Stickstoff enthalten, welcher bei den Analysen nicht bestimmt wurde <sup>1)</sup>.

Nachdem die über den Wassergehalt, und über die organische und unorganische Masse des Holzes bekannten Thatsachen mitgetheilt worden, bleibt nun noch übrig, die einzelnen näheren Bestandtheile des Holzes, so weit man sie kennt, einer Betrachtung zu unterwerfen. Sie sind, wie angeführt, theils solche, die in dem Saft gelöst waren, und durch Wasser aus dem Holz ausgezogen werden können, theils solche, die im Wasser unlöslich sind und die eigentliche Holzmasse bilden. In Bezug auf erstere ist sehr wenig zu bemerken, weil über sie gar keine specielle Untersuchungen angestellt sind. Sie können im Allgemeinen sehr mannigfacher Art seyn, und sind theils solche, die im Pflanzenreich allgemein verbreitet sind, wie Gummi, Pflanzeneiweiß, Pflanzenleim, Gerbsäure etc., theils solche, die nur in gewissen botanischen Arten vorkommen, wie Farbstoffe, Bitterstoffe etc. Die letzteren werden, so weit sie bekannt sind, in den betreffenden Artikeln dieses Werkes abgehandelt. Im Betreff der Menge der im Holz enthaltenen Saftbestandtheile fehlt es ebenfalls an zuverlässigen Angaben. Jedenfalls ist sie im Verhältniss zur unlöslichen Masse des Holzes gering und wird im Allgemeinen um so geringer, je älter und dichter das Holz wird. Die unlösliche Masse des Holzes besteht, wie angeführt, hauptsächlich aus der Zellen- und Gefäßmembran, und der Substanz, welche sich in und auf dieselbe absetzt und dadurch die Verholzung bewirkt. Letztere hat die Namen Holzsubstanz, Lignin, incrustirende Materie erhalten. Dass ein solcher besonderer Stoff, welcher die

<sup>1)</sup> Den oben aufgeführten Analysen sind hier noch die von Chevandier ausgeführten hinzuzufügen, bei denen auch auf den Stickstoffgehalt Rücksicht genommen wurde. Chevandier fand im Holz der

	Buche	Eiche	Birke	Zitterpappel	Weide
Kohlenstoff	— 49,89	— 50,64	— 50,61	— 50,31	— 51,75
Wasserstoff	— 6,07	— 6,03	— 6,23	— 6,32	— 6,19
Sauerstoff	— 43,11	— 42,05	— 42,04	— 42,39	— 41,08
Stickstoff	— 0,93	— 1,28	— 1,12	— 0,98	— 0,98

Bildung des eigentlichen Holzes bedingt, existirt, ist allerdings wohl aufser Zweifel, und die nahezu gleiche Zusammensetzung der Hölzer lässt auch mit großer Wahrscheinlichkeit schliessen, dass dieselbe bei den verschiedenen Hölzern von gleicher Zusammensetzung ist. Daraus folgt jedoch nicht, dass nicht in gewissen Fällen auch andere Materien durch ihre Ablagerung auf die Zellenwand eine Verholzung bewirken, dieses ist vielmehr, wenn auch nicht für das eigentliche Holz, doch für andere verholzende Pflanzentheile mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen, wenn gleich gewisse Beobachtungen anzudeuten scheinen, dass die auf die Zellenmembran sich ablagernden Substanzen bei sehr verschiedenen Pflanzen eine ziemlich gleiche Beschaffenheit haben. Solche Beobachtungen sind namentlich von Schleiden angestellt. Er kochte incrustirte Gefäße und Zellen verschiedener Pflanzen mit Kalilauge und betrachtete sie dann durch das Mikroskop; die ursprüngliche Membran zeigte sich dabei immer unverändert, die incrustirende Substanz war dagegen in eine gelatinöse Masse verwandelt. Wurde das Kali durch Säure neutralisirt und dann Jod hinzugefügt, so blieb die Membran farblos, die veränderte incrustirende Substanz wurde dagegen entweder blau oder orange gefärbt. Erstere Farbe zeigte sich im Allgemeinen bei sehr jungen wenig incrustirten Zellen, letztere bei stark incrustirten Zellen und namentlich bei dem eigentlichen Holz, und in einigen Fällen zeigten sich beide Farben, wo dann die unmittelbar auf die Membran abgelagerte Schicht blau und die weiter nach innen liegende orange wurde. Wie es nun auch mit der Natur der incrustirenden Materie im Allgemeinen sich verhalten mag, so viel ist jedenfalls gewiss, dass im Holz, aufser dem Lignin, sich noch mancherlei andere Stoffe unlöslich abscheiden, und demselben innig beigemischt seyn können. Ein solcher Stoff ist z. B. die Stärke, welche, nach Hartig, oft in so großer Menge in den Poren des Holzes abgelagert ist, dass sie  $\frac{1}{5}$  bis  $\frac{1}{4}$  vom Gewicht desselben ausmacht. Sie findet sich im Holz in größter Menge zur Zeit des Winters, und kann aus dem in Sägespäne verwandelten und dann gemahlten Holz in gewöhnlicher Weise durch Kneten mit Wasser abgeschieden werden. Andere derartige Stoffe sind die Harze, die z. B. in den Nadelhölzern in größter Menge sich finden, unlösliche Salze von Kalk und anderen erdigen Basen u. a. m. Die bisherigen Untersuchungen haben sich mit diesen einzelnen Bestandtheilen noch gar nicht beschäftigt, sondern hauptsächlich nur den Zweck verfolgt, die Zusammensetzung der Zellenmembran und des Lignins zu ermitteln, ohne jedoch, wenigstens was letzteres betrifft, diese allerdings schwierige Aufgabe gelöst zu haben. Die ersten und umfassendsten Versuche hierüber verdankt man Payen. Er behandelte viele verschiedene und namentlich junge und wenig oder gar nicht verholzte Pflanzentheile nach einander mit Wasser, Weingeist, Alkalien und Säuren, um die Zellenmembran von allen ihr anhängenden Stoffen möglichst zu befreien, worauf er dieselbe der Analyse unterwarf. Er kam dabei zu dem Resultat, dass sie bei allen jungen nicht verholzten Pflanzentheilen eine gleiche, der Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$  entsprechende Zusammensetzung habe (vgl. den Art. Pflanzenzellenstoff). Er unterwarf darauf das Holz derselben Behandlung und fand dabei, dass Alkalien im Stande sind, die incrustirende Materie aufzulösen, während die Zellenmembran davon wenig oder gar nicht afficirt wird. Eichen-

Buchen- und Pappelholz gaben ihm, nachdem er sie mit Natronlauge ausgezogen hatte, bei der Analyse folgende Resultate:

	Eichenholz	Buchenholz	Pappelholz
Kohlenstoff	— 49,68	— 49,40	— 48,00
Wasserstoff	— 6,02	— 6,13	— 6,40
Sauerstoff	— 44,30	— 44,47	— 45,56

und durch nochmaliges Ausziehen mit Alkali verringerte sich beim Pappelholz der Kohlenstoffgehalt auf 47,71 Proc. Bei Vergleichung dieser Zahlen mit der oben angeführten Zusammensetzung derselben nicht vorher mit Lösungsmitteln behandelten Hölzer ergibt sich, dass der Kohlenstoffgehalt des Holzes durch Behandlung mit Alkali geringer wird, woraus folgt, dass die incrustirende Substanz einen größeren Kohlenstoffgehalt besitzt, wie die Zellenmembran. Die Verringerung des Kohlenstoffgehalts, also die Auflösung der incrustirenden Substanz erfolgt, nach Payen, auch durch Digeriren des Holzes mit concentrirter Salpetersäure, und er wandte dieses Mittel an, um die Zellenmembran, welche nach ihm dadurch nicht verändert wird, noch vollständiger von der Holzsubstanz zu befreien. Fein zertheiltes Eichen- und Buchenholz wurde zu diesem Zweck 30 Stunden lang mit einem großen Ueberschuss concentrirter Salpetersäure digerirt, dann mit Natron und darauf mit Wasser gewaschen und bei 160° getrocknet. Die Analyse desselben ergab dann folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	— 43,85
Wasserstoff	— 5,86
Sauerstoff	— 50,28

welche nahezu der Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$  entspricht. Payen nimmt darnach an, dass die Membran der Zellen und Gefäße des Holzes mit der Zellenmembran junger Pflanzen identisch und gleich zusammengesetzt sei. Erscheint auch diese Annahme ziemlich begründet, so ist dies doch nicht der Fall mit derjenigen, welche in Bezug auf die Holzsubstanz von ihm gemacht wird. Er suchte dieselbe dadurch zu erhalten, dass er den alkalischen Auszug des Holzes mit einer Säure vermischte, wodurch ein Niederschlag entstand, den er als unveränderte Holzsubstanz ansah. Nach der Analyse dieses Niederschlages nimmt er die Formel  $C_{175}H_{12}O_{10}$  oder  $C_{35}H_{24}O_{20}$  als Zusammensetzung der Holzsubstanz an. Dass indess diese Annahme ganz unzulässig ist, ergibt sich sowohl daraus, dass die Holzsubstanz durch Behandlung mit Alkali verändert und der Niederschlag also ein Zersetzungsproduct seyn kann — nach Mulder wird die Holzsubstanz durch Behandlung mit Alkalien in Ulminsäure verwandelt —, wie aus dem von Fromberg gefundenen Umstande, dass auch die Zellenmembran in einem gewissen Grade durch Alkalien gelöst und daraus durch Säuren gefällt, also nach der Darstellungsmethode von Payen, dem Niederschlag beigemischt wird. — Die Versuche Payen's wurden später von Fromberg, durch die Analyse des jungen, mit Auflösungsmitteln erschöpften Zellgewebes verschiedener Pflanzen, wiederholt, und dadurch die stets gleiche Zusammensetzung der Zellenmembran bestätigt. Die gefundenen Zahlen führen indess Fromberg zu der Annahme, dass die Formel  $C_{12}H_{10}O_{10}$  nicht die Zusammensetzung der Membransubstanz ausdrücke, sondern dass  $C_{24}H_{21}O_{21}$  der richtige Ausdruck dafür sey (s. Artikel Pflanzenzellenstoff). Im Verein mit v. Baumhauer analysirte Fromberg darauf das Holz, und diese beiden Chemiker fanden für dasselbe

als mittlere Zusammensetzung 52,5 Proc. Kohlenstoff, 5,9 Proc. Wasserstoff und 41,6 Proc. Sauerstoff. Sie leiten daraus für Holz die Formel  $C_{64}H_{44}O_{39}$  ab. Von dieser Formel subtrahiren sie die Formel der Zellensubstanz  $C_{24}H_{21}O_{21}$  und nehmen den Rest  $C_{40}H_{23}O_{18}$  als Ausdruck für die Zusammensetzung der Holzsubstanz an. Es ist indess einleuchtend, dass dieses Verfahren ganz willkürlich ist und jeder Begründung entbehrt. Einmal lässt sich für das Holz als eine gemengte Substanz gar keine Formel aufstellen, wenn dieselbe nicht etwa blofs die Bestimmung hat, das Mengen-Verhältniss der Elemente nach Mischungsgewichten auszudrücken, zu welchem Zweck die Formel aber auch eben so gut z. B. verdoppelt oder halbirt werden könnte. Dann ist, wenn man das Holz auch als blofs aus Zellenmembran und Holzsubstanz bestehend ansieht, gar kein Grund vorhanden zu der Annahme, dass diese beiden Stoffe im Verhältniss ihrer Mischungsgewichte im Holz enthalten sind, es ist vielmehr anzunehmen, dass dieses Verhältniss mit den Mischungsgewichten gar nicht zusammenhängt, und bei verschiedenen Hölzern, wie bei jungem und altem Holz, sehr verschieden seyn kann. Damit wird aber der Bestimmung von Fromberg und v. Baumhauer ihre Grundlage entzogen, ganz abgesehen davon, dass auch die für die Zellensubstanz angenommene Formel nichts weiter als ein empirischer Ausdruck der Analyse ist. Soll auf dem eingeschlagenen Wege die Zusammensetzung der Holzsubstanz ermittelt werden, so ist dazu nöthig, das von allen sonstigen Beimengungen möglichst befreite und also so viel möglich blofs aus Zellenmembran und Holzsubstanz bestehende Holz zu analysiren, dann die darin enthaltenen relativen Mengen von Zellenmembran und Holzsubstanz durch irgend ein Mittel zu bestimmen, und endlich von der Zusammensetzung des Holzes die Bestandtheile der Zellenmembran in dem gefundenen Verhältniss abzuziehen, worauf der Rest allerdings die Zusammensetzung der Holzsubstanz ausdrücken müsste<sup>1)</sup>.

Ueber die Eigenschaften der näheren Bestandtheile des Holzes ist hier nichts Weiter anzuführen, theils weil dieselben, wie bei der incrustirenden Materie, überhaupt nicht bekannt sind, theils weil sie, was die bekannten Stoffe, wie Gerbsäure, Harze etc. anlangt, in den betreffenden Artikeln ihre Erledigung finden, was hinsichtlich der Zellen- und Gefäfsmembran in dem Artikel Pflanzenzellenstoff geschehen wird. In Betreff der Producte, welche durch Zersetzung des Holzes unter dem Einfluss chemischer Agentien entstehen, wird ebenfalls auf diesen Artikel verwiesen. Hier soll nur noch die freiwillige Zersetzung oder die Fäulniss des Holzes, weil sie bei dessen Verwendung oft von grofsem und nachtheiligem Einfluss ist, im Zusammenhang mit den dagegen vorgeschlagenen oder in Anwendung gekommenen Mitteln erörtert werden, wobei jedoch von der Art der chemischen Veränderung,

<sup>1)</sup> Aufser den vorstehend angeführten liegen über die Holzsubstanz noch Versuche vor von Poumaréde und Figuier (Compt. rend. XXIII. 918). Sie erhielten bei der Analyse der Zellenmembran verschiedener Holzarten dieselben Zahlen wie Payen, fanden aber, dass die incrustirende Materie durch Behandlung mit heißer Alkalilauge zersetzt werde. Sie stellten sie daher dar, indem sie das Holz 12 Stunden lang mit Natronlauge von 36° macerirten, daraus durch Säure fällten, und dann mit Aether und Alkohol behandelten. Sie hat, so dargestellt, nach ihnen dieselbe Zusammensetzung wie die Holzfaser und ist in ihren Eigenschaften dem Pectin sehr ähnlich.

welche das Holz dabei erleidet, abgesehen und in dieser Hinsicht auf den Art. Humus verwiesen wird.

Die bedingenden Einflüsse, unter denen die in Rede stehende Zersetzung des Holzes eintritt, sind im Allgemeinen dieselben, wie für die Fäulniß überhaupt, nämlich Gegenwart von Wasser und Luft, und ein gewisser, weder zu hoher noch zu niedriger Wärmegrad. Feuchtigkeit allein, obschon sie die hauptsächlichste und wirksamste Ursache seyn mag, scheint die Zersetzung des Holzes noch nicht oder nur langsam zu veranlassen, wenigstens lehrt die Erfahrung, dass Holzwerk, welches ganz und beständig von fließendem Wasser bedeckt ist, z. B. eingeramte Pfähle, die sich ganz unter Wasser befinden, sehr lange der Zerstörung widersteht. Welche Rolle die Luft dabei spielt, ist zweifelhaft; vielleicht ist sie nur zum Beginn der Zersetzung, nicht zum Fortschreiten derselben durchaus nöthig, obschon man andererseits wieder zu der Vermuthung Grund hat, dass sie in einem gewissen Stadium der Zersetzung dieselbe wesentlich beschleunigt, indem sie auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der Holzbestandtheile oxydirend wirkt, und dadurch den Process der Fäulniß in eine Verwesung überführt. Jedenfalls scheint so viel gewiss zu seyn, dass ein freier, ungehinderter Luftzutritt der Zersetzung des Holzes nicht günstig ist, vielmehr eher derselben entgegenwirkt, dass dagegen eine stagnirende Luftschicht, die nur unvollkommen wechseln und sich erneuern kann, und dabei mit den moderich riechenden Zersetzungsproducten des Holzes angeschwängert wird, den Fortgang der Zersetzung in sehr wirksamer Weise befördert. Man unterscheidet beim Holz zwei Arten der Fäulniß, nämlich die nasse, welche bei Holz, welches beständig oder sehr häufig der Nässe ausgesetzt ist, eintritt, und die trockene, auch Trockenfäule, Vermodern, Verstocken etc. genannt, welche sich einstellt, wenn das Holz nicht direct der Nässe ausgesetzt, aber von feuchter, wenig wechselnder Luft umgeben, oder, insofern es selbst feucht war, am Austrocknen gehindert ist, wie z. B. die Dielen der Fußböden und überhaupt das Holzwerk in feuchten Gebäuden, die Zimmerung in Schächten etc. Bei beiden Arten der Fäulniß verliert das Holz zunächst seine natürliche Festigkeit und den Zusammenhang seiner Fasern, weiterhin wird auch die Structur mehr und mehr undeutlich, und zuletzt verwandelt es sich in eine erdartige, leicht zerreibliche Masse. Bei der nassen Fäulniß nimmt es dabei eine dunkelbraune Farbe an, bei der trockenen Fäulniß dagegen bleibt seine Farbe meist ziemlich ungeändert, oder wird oft sogar heller, so dass der Rückstand wie gebleicht aussieht. Beide Arten der Fäulniß sind übrigens in vielen Fällen nicht scharf zu unterscheiden und finden auch oft, je nach den äußeren Umständen, gleichzeitig oder nach einander an demselben Holzstück Statt. Es ist überhaupt zweifelhaft, ob sie hinsichtlich ihrer Ursachen und ihrer inneren Natur wesentlich verschieden sind. Viele nehmen an, dass dies nicht der Fall ist, sondern dass die trockene Fäulniß hauptsächlich nur durch den langsameren Fortgang der Zersetzung sich von der nassen unterscheidet. Andere sind dagegen der Meinung, dass beide in Ursache und Verlauf ganz verschieden sind, dass nämlich die nasse Fäulniß lediglich ein Zerfallen der organischen Masse in unorganische oder einfacher zusammengesetzte Producte, also ein rein chemischer Process sey, die trockene Fäulniß aber darin bestehe, dass niedrige pflanzliche Organismen sich in dem Holz erzeugen, die Substanz derselben, und

zwar weniger die Holzfaser, als die Saftbestandtheile, Stärke etc., zu ihrer Entwicklung und Ernährung verwenden, und dadurch den Zusammenhang der Fasern aufheben und die Zerstörung des Holzes herbeiführen. Es ist nämlich eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass bei der Fäulnis und namentlich bei der Trockenfäule in dem Holz zugleich der sogenannte Schwamm oder Holzschwamm sich einstellt. Es sind dies verschiedene Arten von Pilzen oder Schwämmen (*Xylöphagus lacrymans*, *Boletus destructor* u. a.), welche sowohl im Innern des Holzes, wie an der Oberfläche sich erzeugen; oft durch die ganze Masse desselben sich hinziehen und, wenn ihre Bildung einmal begonnen hat, mit großer Schnelligkeit sich weiter ausbreiten und in auffallendem Maße die Zerstörung des Holzes beschleunigen. Ueber die Entstehungs- und Wirkungsweise dieser Pilze hat man noch keine vollständige Kenntniss. Nach der Ansicht derer, welche die nasse und trockene Fäulnis für wesentlich gleich halten, sind sie nicht die Ursache der Zersetzung des Holzes, sondern sie entstehen erst, wenn diese schon begonnen und in einem gewissen Stadium angelangt ist, tragen aber dann durch ihr Wachstum ausnehmend zur Zerstörung des Holzes bei. Nach der zweiten Ansicht dagegen, nach welcher diese Pilze nur bei der trockenen Fäulnis auftreten, und diese dadurch eigentlich charakterisirt ist, entstehen sie schon in dem noch gesunden Holz und bilden, indem sie ihre Nahrung aus demselben ziehen, die eigentliche Ursache der Zerstörung desselben. Die Anhänger dieser Ansicht führen für dieselbe an, dass, während die nasse Fäulnis, als von äußeren Einflüssen abhängig, stets von außen nach innen fortschreite, die trockene Fäulnis meist im Inneren des Holzes beginne, und sich vom Kern nach dem Umfange hin ausbreite, und dass bei der Trockenfäule schon beim ersten Beginnen, anfangs jedoch nur durch das Mikroskop, schimmel- oder pilzartige, zwischen den Fasern sich hinziehende Fäden als Anfang des Holzschwammes zu bemerken seyen. Es ist übrigens auch thatsächlich, dass ein Uebermaß von Feuchtigkeit, wodurch die eigentliche oder nasse Fäulnis so sehr befördert wird, der Trockenfäule entgegen wirkt, weil die den Holzschwamm bildenden Pilze dabei nicht gedeihen, so dass man z. B. beim Harzer Bergbau, um die Trockenfäule abzuhalten, die Grubenzimmerung absichtlich durch aufgeleitetes Wasser nass erhält.

Wie es nun auch mit den Urschen und dem Verlauf der Fäulnis des Holzes sich verhalten mag, darüber ist man im Allgemeinen einig, dass die eigentlich Holzfaser, also der Zellenstoff und wahrscheinlich auch die incrustirende Materie, nicht zuerst der Zersetzung unterliegt, sondern als eine unlösliche und mit einer beträchtlichen chemischen Stabilität versehene Substanz derselben an und für sich ziemlich hartnäckig widersteht; dass vielmehr hauptsächlich die Saftbestandtheile, als mehr complexe und zum Theil stickstoffhaltige Stoffe, zunächst von der Fäulnis ergriffen werden, und dann, in gleicher räthselhafter Art, wie es überhaupt bei den Fäulnis-Erscheinungen stattfindet, die Holzfaser anstecken oder den Zustand der Zersetzung auf dieselbe übertragen. Die Belege für diese Behauptung ergeben sich einfach daraus, dass Holzspähne, welche durch wiederholtes Auskochen mit Wasser möglichst von Saftbestandtheilen befreit wurden, sich sehr lange im feuchten Zustande aufbewahren lassen, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden; dass dagegen die durch das Auskochen gewonnene



Flüssigkeit bei der Aufbewahrung alsbald einen übeln Geruch annimmt, sich mit Schimmel bedeckt und in Fäulniß übergeht; und dass Holzspäne, mit dieser, etwa vorher durch Verdunstung concentrirten Flüssigkeit übergossen, weit rascher als sonst sich verändern und alsbald einen mürben und zerreiblichen Zustand annehmen. Außerdem sind die Saftbestandtheile, wie man an dem zur Trockne verdunsteten wässerigen Holzextract wahrnehmen kann, zum Theil sehr hygroskopischer Natur, sie verhindern also das Austrocknen des Holzes und ziehen die Feuchtigkeit der Luft an, wodurch die Zersetzung ebenfalls befördert wird.

Die zahlreichen Mittel, welche gegen die Fäulniß des Holzes oder zur Conservation desselben in Vorschlag gebracht oder in Anwendung gekommen sind, kommen theils darauf zurück, die der Fäulniß günstigen Einflüsse abzuhalten oder zu beseitigen, theils bestehen sie darin, das Holz durch geeignete Behandlung in einen solchen Zustand zu versetzen, dass es mehr oder weniger jenen Einflüssen zu trotzen und der Fäulniß zu widerstehen vermag. Sie lassen sich hiernach, je nach dem bei ihrer Anwendung zu Grunde liegenden Princip, in folgende Abtheilungen bringen:

1) Möglichste Austrocknung des Holzes vor seiner Verwendung und Abhaltung der Feuchtigkeit während derselben. Es ist eine allgemein anerkannte Thatsache, dass gehörig ausgetrocknetes Holz an einem trockenen Orte sich sehr lange gesund und unverändert erhält, obgleich dies nicht bei allen Holzarten in gleichem Maasse der Fall ist, sondern die dichteren im Allgemeinen am längsten der Verderbniß widerstehen, auch oft andere Umstände, wie Insecten etc., den Ruin des Holzes mit herbeiführen helfen; dass dagegen nicht gut ausgetrocknetes Holz, wenn es nicht etwa nach der Verarbeitung solchen Umständen ausgesetzt ist, dass es den Rest der Feuchtigkeit durch Verdunstung verlieren kann, den Keim der Verderbniß in sich trägt und einer baldigen Zerstörung entgegen geht. Das erste und einfachste Mittel, dessen Wirksamkeit auch in der Praxis allgemein anerkannt wird, ist daher, das Holz vor seiner Verwendung möglichst lufttrocken werden zu lassen, dann aber, in sofern es nachher einem feuchten Raum übergeben wird, es mit Substanzen zu überziehen, welche das Eindringen der Feuchtigkeit in das Innere des Holzes zu verhindern geeignet sind. In diesem Sinn wirkt das Bestreichen des Holzes mit Leinöl, Oelfarbe, Firniß, Holz- oder Steinkohlentheer etc., wobei jedoch zu bemerken ist, dass dasselbe bei feuchtem Holz keinen Nutzen bringt, vielmehr sogar nachtheilig wirken kann, in sofern es das nachherige Austrocknen des Holzes verhindert.

2) Entfernung der Saftbestandtheile aus dem Holz. Da, wie angeführt, die Saftbestandtheile hauptsächlich die Fäulniß des Holzes bedingen, so besteht eins der wirksamsten Mittel zur Verhinderung derselben darin, dieselben vor der Verarbeitung des Holzes aus demselben zu entfernen. Das Auslaugen mit Wasser, welches zu diesem Zwecke mit dem Holz vorgenommen werden muss, wird in verschiedener Weise ausgeführt; entweder legt man das Holz in fließendes Wasser und lässt es längere Zeit in demselben liegen; oder man kocht es mit Wasser aus; oder das Holz wird gedämpft, d. h. man bringt es in einen möglichst dicht zu verschließenden Kasten, und leitet in denselben anhaltend einen Strom Wasserdampf, um durch Verdichtung desselben zu Wasser die Saftbestandtheile aufzulösen, welche Auflösung durch einen

an dem Kasten angebrachten Hahn abgelassen wird. In allen Fällen wird das Holz nachher langsam getrocknet. Die erste dieser Methoden führt aus nahe liegenden Gründen nur langsam und unvollkommen zum Ziel; bei der zweiten ist der Erfolg vollständiger, sie ist aber bei größeren Holzmassen nicht ohne Weitläufigkeiten ausführbar; die dritte Methode giebt den vollkommensten Erfolg, und hat sich hinsichtlich der Beschaffenheit des so behandelten Holzes, sowohl was seine Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis, als seine sonstigen Eigenschaften, wie Festigkeit, Verminderung der hygroskopischen Eigenschaften etc. betrifft, bereits als sehr brauchbar bewährt. Eine vierte Methode, durch welche der Zweck eben so vollständig erreichbar und die in der Ausführung in manchen Fällen einfacher zu seyn scheint, ist die von Boucherie vorgeschlagene, von ihm jedoch nur zur Imprägnirung des Holzes mit aufgelösten Stoffen bestimmte Methode der Verdrängung, darin bestehend, dass man die gefällten Holzstämme vertikal aufrichtet, auf ihr oberes Ende in geeigneter Art ein Rohr aufsetzt, und dieses mit Wasser gefüllt erhält, welches dann allmählig den Saft verdrängt und nach unten hinaustreibt, so dass die Poren zuletzt bloß mit Wasser gefüllt sind.

3) Chemische Veränderung der Saftbestandtheile, um sie dadurch in einen Zustand überzuführen, in welchem sie nicht mehr oder weniger leicht der Fäulnis unterliegen. Hierher gehört zunächst das Mittel, Holzwerk, welches der Nässe ausgesetzt werden soll, z. B. in die Erde zu rammende Pfähle, durch Erhitzen oberflächlich zu verkohlen, wodurch die Holzbestandtheile bis zu einer gewissen Tiefe zersetzt, und gegen Fäulnis unempfindlich gemacht, und außerdem das Holz mit einer Schicht von Kohle bedeckt wird, welche schon an und für sich der Fäulnis entgegen wirkt. Dabei ist indess zu bemerken, dass die inneren nicht von der Verkohlung betroffenen Holztheile, wenn die Feuchtigkeit anderweitig zu ihnen Zutritt hat, durch dieses Mittel nicht geschützt werden, dass es daher z. B. bei einzurammenden Pfählen nicht genügt, bloß den in die Erde zu versenkenden Theil zu verkohlen, sondern auch der über der Erde befindliche Theil durch irgend ein Mittel gegen das Eindringen des Wassers geschützt werden muss. Statt das Holz durch Hitze zu verkohlen, kann dasselbe auch mit concentrirter Schwefelsäure bestrichen und dadurch im Wesentlichen derselbe Erfolg erhalten werden. Bei einer anderen Classe von Mitteln wird das Holz seiner ganzen Masse nach mit gewissen Stoffen imprägnirt, welche, indem sie sich mit den Saftbestandtheilen verbinden oder dieselben in irgend einer Weise verändern, theilweise auch im Innern der Poren eine unlösliche schützende Decke bilden, jenen Zustand der Widerstandsfähigkeit gegen Fäulnis herbeiführen sollen. Hierzu dienen theils die Auflösungen verschiedener Salze, welche sogleich angeführt werden sollen, theils empyreumatische kreosothaltige Flüssigkeiten, wie sie durch Destillation des Holzes und der Steinkohlen gewonnen werden, welche bekanntlich in ausgezeichnetem Maasse fäulniswidrig wirken, und überdies auch dadurch, dass sie das Holz weniger hygroskopisch und weniger leicht durch Wasser durchdringbar machen, einen günstigen Einfluss üben mögen. Prechtl empfiehlt hierzu den Dampf von Holz- oder Steinkohlentheer, den man durch Erhitzen daraus entwickelt und beim Dämpfen des Holzes, nachdem durch den Wasserdampf die Saftbestandtheile entfernt sind, in den

Kasten leitet, so dass er die Poren des Holzes durchdringt und dasselbe mit den flüchtigeren Theerbestandtheilen imprägnirt wird. Moll hat in gleicher Art das erste, vorzüglich aus Eupion und Kreosot bestehende Destillat von Holztheer empfohlen; nach Bethell wird aus dem in einem geschlossenen Behälter befindlichen Holz die Luft ausgepumpt und dann die conservirende Substanz, wie Theeröl, Holzsäure, holzsaures Eisen etc. im flüssigen Zustande hineingepresst. Nach letzterem Verfahren zubereitete Schwellen haben auf mehreren englischen Eisenbahnen Anwendung gefunden und sich dabei gut bewährt. Die hauptsächlichsten Salze, welche zur Conservation des Holzes anempfohlen sind, und mit deren wässriger Lösung das Holz entweder nur durch Bestreichen, oder, wie meist geschieht, durch längere Zeit dauerndes Einlegen, — wobei jedoch in beiden Fällen, weil die Flüssigkeit das Innere der Holzmasse nicht vollständig durchdringt, der Zweck meist nur unvollkommen erreicht wird, — oder durch Hineinpressen mittelst des Luftdrucks oder einer besonderen Druckvorrichtung, nachdem es zuvor durch Auspumpen von seinem Luftgehalt befreit wurde, oder endlich durch hydrostatischen Druck und Saftverdrängung nach der schon angeführten Methode von Boucherie, imprägnirt wird, sind folgende: Kochsalz, oder statt seiner Salzsoole oder Meerwasser, die dann aber nicht bloß durch das Kochsalz, sondern zugleich durch ihren Gehalt an Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. wirksam sind. Ueber die Wirksamkeit des Kochsalzes zur Conservirung des Holzes liegen verschiedene günstige Erfahrungen vor, auch spricht dafür schon die lange Dauer des Holzwerks in den Schächten der Salzbergwerke, der Sookästen etc. Chlorcalcium, von Boucherie empfohlen. Chlorcalcium und Eisenvitriol, in solcher Art angewendet, dass die Lösungen dieser Salze nach einander in das Holz gepresst werden, so dass sie sich in den Poren desselben gegenseitig zersetzen (Payne). Ueber dieses Verfahren liegen zum Theil günstige Erfahrungen vor. Alaun, meist in Vermischung mit anderen, z. B. mit Eisensalzen. Eisensalze, wie Eisenvitriol, holzsaures Eisen etc. Sie üben erfahrungsmäßig auf das Holz eine kräftige conservirende Wirkung aus, und namentlich scheint das holzsaure Eisen ein sehr wirksames Conservationsmittel zu seyn. Ihre Wirksamkeit lässt sich theilweise dadurch erklären, dass sie im Innern des Holzes durch Ausscheidung von basischem Oxydsalz, und durch Verbindung mit Gerbsäure, Farbstoffen etc. unlösliche, die Faser einhüllende Verbindungen bilden. Nach einem Vorschlag von Payne soll zu diesem Zweck nach dem Imprägniren mit dem Eisensalz noch eine gerbstoffhaltige Flüssigkeit in das Holz eingepresst werden. Später hat derselbe empfohlen, das Holz zuerst mit Schwefelbaryum oder Schwefelcalcium, und dann mit Eisenvitriol zu imprägniren, so dass im Innern des Holzes Schwefeleisen und zugleich schwefelsaurer Baryt und schwefelsaurer Kalk ausgeschieden wird. Dieses Verfahren, welches bei mehreren großen Gebäuden Londons in Anwendung gekommen ist, hat außer der Verwahrung gegen Fäulniß noch den Zweck, das Holz weniger brennbar zu machen, so dass es bei Feuersbrünsten die Gluth nicht so leicht fortpflanzt, was auch in befriedigendem Maasse dadurch erreicht zu seyn scheint. Denselben Zweck verfolgten Buchner und v. Eichthal durch Imprägniren des Holzes mit Eisenvitriol und dann mit einer Lösung von Wasserglas (kieselsaurem Kali), wodurch die Poren des Holzes mit kieselsaurem Eisenoxy-

dul ausgefüllt werden. (Mineralisirtes, petrificirtes, metallisirtes, incrustirtes Holz, welche Benennungen indess mit großer Willkür für mit irgend einer unorganischen Substanz imprägnirte Hölzer überhaupt gebraucht werden.) Ransome u. A. suchten dasselbe durch Imprägniren mit Wasserglas und darauf folgende Tränkung mit einer Säure zu erreichen. Chlorzink, von Burnett zur Tränkung des Holzes empfohlen, und bereits mehrfach im Großen angewendet, hat sich nach den gemachten Erfahrungen als vorzüglich wirksam bewährt. Kupfersalze, wie Kupfervitriol, Grünspan etc. (Margary), oder eine Mischung von Kupfer- und Eisenvitriol (Earle). Letzteres Mittel wurde von der amerikanischen Marineverwaltung adoptirt, und soll sich sehr wirksam zeigen. Quecksilberchlorid, zuerst von Knowles und Davy, später von dem Engländer Kyan empfohlen, nach welchem das Imprägniren des Holzes mit demselben auch Kyanisiren genannt wird. Dieses Salz hat unter den verschiedenen Conservationsmitteln bis jetzt wohl die allgemeinste Anwendung gefunden. Das Holz wird mit der Lösung desselben, die auf 1 Thl. Salz 50,80 bis 130 Thle. Wasser enthält, meist durch Einlegen, welches je nach der Dicke des Holzes kürzere oder längere Zeit dauern muss, besser aber durch Einpressen, imprägnirt, bei welcher Arbeit wegen der Giftigkeit dieses Salzes natürlich die größte Vorsicht nöthig ist. In der Mehrzahl der Fälle hat es sich als vorzüglich wirksam gezeigt, es liegen jedoch auch Fälle vor, wo dies nicht der Fall war, sondern damit getränktes Holzwerk, z. B. Eisenbahnschwellen, dennoch in einigen Jahren der Fäulniss unterlag. Seine Wirksamkeit beruht hauptsächlich darauf, dass es mit den stickstoffhaltigen eiweißartigen Saftbestandtheilen unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen bildet, zum Theil wohl auch darauf, dass es an gewisse organische Holzbestandtheile Chlor abgibt, und diese dadurch in andere Verbindungen überführt, während es selbst zu Quecksilberchlorür reducirt wird, welches allmählig als weißer Auswitterung zum Theil an der Oberfläche des Holzes erscheint. Das kyanisirte Holz enthält daher, wenigstens nachdem es einige Zeit gelegen hat, wohl wenig oder gar kein unverändertes Chlorid mehr, sondern statt dessen unlösliche Quecksilberverbindungen. Die Befürchtung, dass mittelst solchen Holzes durch Verflüchtigung von Quecksilberchlorid nachtheilige Wirkungen auf die Gesundheit entstehen könnten, welche bei der geringen Flüchtigkeit dieses Salzes schon an sich ziemlich unbegründet erscheint, verliert dadurch noch mehr an Bedeutung. Man hat übrigens empfohlen, das kyanisirte Holz, nachdem es einige Zeit gelegen hat, durch Auslaugen mit Wasser von dem noch darin enthaltenen unveränderten Chlorid zu befreien. Schn.

Holzäther s. Methyloxyd.

Holzalkohol s. Holzgeist

Holzasbest s. Bergholz.

Holzasche s. Holz, Pottasche u. Asche, Pflanzen-  
zen-.

Holzessig, Holzsäure, *acidum pyrolignosum*, *acide pyroligneux*, *pyroligneous acid*. Mit diesem Namen bezeichnet man die

wässrige saure Flüssigkeit, welche bei der trockenen Destillation des Holzes mit übergeht, und im Großen fabrikmäßig dargestellt wird. Sie enthält als Hauptbestandtheile Wasser und Essigsäure, und verdankt hauptsächlich der letzteren ihre technische Benutzung; in geringerer Menge enthält sie außerdem noch verschiedene andere durch die Zersetzung des Holzes gebildete Producte (vergl. d. Art. *trockene Destillation*, Bd. II. S. 559). So wie sie, mit diesen Stoffen beladen, durch Destillation des Holzes gewonnen wird, führt sie den Namen roher Holzessig; durch nochmalige Destillation oder durch andere Mittel in verschiedenem Grade davon befreit, wird sie gereinigter Holzessig genannt.

Die Darstellung des rohen Holzessigs besteht immer wesentlich darin, dass man Holz in einem geeigneten Apparate bei Abschluss oder bei unvollkommenem Zutritt der Luft einer allmählig bis zum Glühen gesteigerten Hitze aussetzt, dass man die dabei entweichenden condensirbaren Zersetzungsproducte, Holzessig und Theer, durch Abkühlung verdichtet, und dann, nachdem beide sich in der Ruhe von einander gesondert haben, den Holzessig mechanisch von dem Theer abscheidet. Die Ausführung einer solchen Operation geschieht in verschiedener Weise, je nachdem die Gewinnung der flüchtigen Producte, oder die Gewinnung der zurückbleibenden Holzkohle der Zweck derselben ist. Im letzteren Fall, bei der eigentlichen Holzverkohlung, wohin namentlich die Verkohlung des Holzes in Meilern und Haufen gehört, lässt man die flüchtigen Producte oft ganz unbenutzt entweichen, theils, weil eine Bedingung zu ihrer reichlichen Gewinnung, vollkommener Ausschluss des Luftzutritts, nicht erfüllt ist, vielmehr es im Princip des gewöhnlichen Verfahrens der Holzverkohlung liegt, einen Theil der flüchtigen Producte zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, und dadurch die Wärme zur Verkohlung des noch unzersetzten Holzes zu erzeugen; theils weil die Verdichtung und Aufsammung der unverbrannt entweichenden Zersetzungsproducte praktische Schwierigkeiten hat und leicht auf den Betrieb der Holzverkohlung und die Beschaffenheit der erzielten Kohle in ungünstiger Weise einwirkt; theils auch, weil an manchen Orten, wo die Verkohlung ausgeführt wird, Holzessig und Theer nur geringe Verwendung finden und daher gar nicht oder nur zu geringem Preise verwerthbar sind. Wo man bei der Holzverkohlung die flüchtigen Producte aufsammelt, bilden dieselben doch fast immer ein verhältnissmäßig geringfügiges Nebenproduct, und da hier die Gewinnung der Holzkohle immer die Hauptsache ist, so wird hinsichtlich der Mittel und Vorrichtungen, die bei derselben zum Behufe der Aufsammung der flüchtigen Producte vorgeschlagen oder in Ausführung gebracht sind, auf den Art. Kohle verwiesen. Hier soll nur das Verfahren beschrieben werden, welches in dem Fall, wo die trockene Destillation des Holzes speciell zur Gewinnung von Holzessig ausgeführt wird, zur Anwendung kommt. In der Hauptsache besteht dasselbe immer darin, dass man das Holz in einer eisernen Retorte bis zum Glühen erhitzt, die flüchtigen Producte durch ein Rohr daraus ableitet und in einer Vorlage verdichtet. Da für solche Retorten, um auch den Kern der Holzmasse zum Glühen zu bringen, bei der geringen Wärme-Leitungsfähigkeit des Holzes nur geringe Dimensionen zulässig sind, so wird die Holzkohle hierbei nur in geringerer Menge gewonnen, und hierin, so wie in dem Umstande, dass an dem Orte, wo die Holzessigfabrik sich befindet, zu ergiebiger Be-

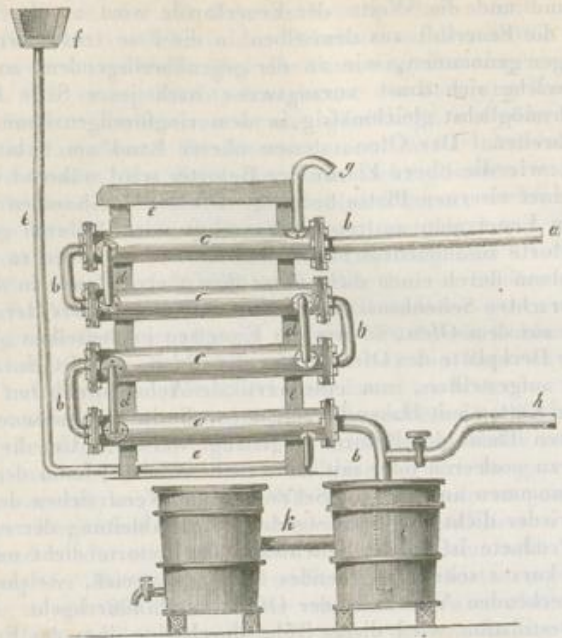
nutzung und Verwerthung der Holzkohle oft keine Gelegenheit ist, liegt es, dass dieselbe hierbei nur mehr als Nebenproduct auftritt.

Die Retorten, welche in den Fabriken zur Destillation des Holzes benutzt werden, sind theils über der Feuerung fest eingemauert, theils beweglich, d. h. so angebracht, dass sie aus der Feuerung herausgehoben werden können. Bei ersteren ist man genöthigt, entweder nach beendeter Operation jedesmal die Retorte sammt ihrem Inhalt so weit sich abkühlen zu lassen, dass die Kohlen nicht mehr glimmen und ohne Gefahr des Verbrennens herausgezogen werden können, welches Verfahren aber aufser der jedesmaligen Unterbrechung der Operation den wesentlichen Nachtheil hat, dass auch das die Feuerung und die Retorte umgebende Mauerwerk sich abkühlt, und daher das zur Erhitzung desselben erforderliche Wärmequantum größtentheils verloren geht; oder einen verschließbaren Behälter oder ein anderes Mittel, wie Kohlenlöschke etc., bereit zu halten, um die Kohlen glühend aus den Retorten ziehen und sie, vor Luftzutritt geschützt, erkalten lassen zu können. Die beweglichen Retorten werden dagegen nach beendeter Destillation aus der Feuerung herausgehoben, eine zweite mit Holz beschickte an ihre Stelle gebracht, und mit derselben die Destillation sogleich fortgesetzt, so dass die im Mauerwerk angesammelte Wärme nicht verloren geht; die erste Retorte hat inzwischen Zeit, sich abzukühlen, worauf sie von den Kohlen entleert und wieder mit Holz besetzt wird, um dann nach abermaliger Beendigung der Destillation gegen die zweite Retorte ausgetauscht zu werden u. s. w. Die Retorten der ersteren Art sind theils aus gusseisernen Platten zusammengefügte Kästen, um welche der Feuerkanal spiralförmig herumläuft, und von deren oberem Ende seitwärts ein Rohr zum Condensator führt, theils, wie z. B. in manchen englischen Fabriken, gusseiserne Cylinder. Letztere haben 3 bis 4 Fufs Durchmesser und 6 bis 8 Fufs Länge, und sind, nach Art der Gasretorten, horizontal über einer Feuerung eingemauert, so dass die Feuerluft sie frei umspielen kann. Am vorderen offenen Ende werden sie mit gespaltenem Holz voll gesetzt, dann die Mündung durch eine eiserne mit Lehm verkittete Scheibe geschlossen, und die Destillation begonnen, wobei die Retorte zuletzt in volles Glühen kommt. Das andere ebenfalls aus dem Mauerwerk hervorstehende Ende ist durch eine eiserne Scheibe geschlossen, von deren Mitte ein eisernes Rohr ausgeht, welches die Theer- und Holzessig-Dämpfe dem Verdichtungsapparat zuführt. Die beweglichen Retorten, welche in Frankreich und Deutschland mehr in Anwendung sind, sind stehende Cylinder von z. B. 3 bis 4 Fufs Durchmesser und 6 bis 8 Fufs Höhe, und bestehen aus zusammengesetztem starken Eisenblech. Um sie gegen die zerstörende Wirkung des Feuers einigermaßen zu schützen, werden sie außen mit Lehm- oder Schlamm bestrichen. Eine solche Retorte ist in einem gemauerten cylindrischen Ofen so aufgestellt, dass alle Theile ihrer Oberfläche möglichst gleichmäfsig der Hitze ausgesetzt sind, und sie zugleich leicht aus dem Ofen herausgehoben und in denselben eingesetzt werden kann. Zu ersterem Zweck ruht sie in dem Ofen auf der oberen ebenen Fläche eines Gewölbes, unter welchem die Feuerung sich befindet und durch welches der Boden der Retorte direct erhitzt wird. Die Feuerluft dringt durch mehrere ringsum an der Peripherie in diesem Gewölbe angebrachte Oeffnungen durch dasselbe hindurch und vertheilt sich oberhalb desselben in einen oder mehrere Kanäle, welche an der Innenwand des Ofens spiralförmig in die Höhe steigen.

Letztere hat von der Retortenwand nur einen geringen Abstand, und dieser Abstand und die Weite der Feuerkanäle wird an der Seite des Ofens, wo die Feuerluft aus demselben in die Esse tritt, zweckmäßig etwas geringer genommen, wie an der gegenüberliegenden, so dass die Flamme, welche sich sonst vorzugsweise nach jener Seite hinziehen würde, sich möglichst gleichmäßig in dem ringförmigen Raum um die Retorte ausbreitet. Der Ofen, dessen oberer Rand um 6 bis 12 Zoll höher liegt, wie die obere Fläche der Retorte, wird während der Operation mit einer eisernen Platte bedeckt. Die aus den Kanälen und dem ringförmigen Feuerraum austretende Feuerluft wird dadurch genöthigt, über der Retorte zusammenzuschlagen und dieselbe von oben zu erhitzen, worauf sie dann durch einen dicht unter dem oberen Rande in der Ofenwand angebrachten Seitenkanal in die Esse entweicht. Das Herausziehen der Retorte aus dem Ofen, so wie das Einsetzen in denselben geschieht, nachdem die Deckplatte des Ofens entfernt worden, mittelst eines in dem Arbeitslocal aufgestellten, um eine vertikale Achse drehbaren Krahn, von welchem Ketten mit Haken herabhängen, die in angemessener Weise an dem oberen Theile der Retorte eingehängt werden. Um die Retorte von Kohlen zu entleeren oder mit Holz zu beschicken, kann der eiserne Deckel abgenommen und mittelst Schrauben und Verstreichen der Fugen mit Lehm wieder dicht aufgesetzt werden. Zur Ableitung der erzeugten flüchtigen Producte ist in die Seitenwand der Retorte dicht unter dem Deckel ein kurzes seitwärts gehendes Rohr eingesetzt, welches durch einen entsprechenden Ausschnitt der Ofenwand hindurchgeht. Bei beginnender Destillation wird dieses Rohr durch eine über das Ende desselben geschobene und in das Ende der Kühlröhre eingesetzte Vorstofs- röhre oder in anderer angemessener Art mit dem Verdichtungsapparat in Verbindung gesetzt. Letzterer hat in verschiedenen Fabriken eine verschiedene Einrichtung. Gewöhnlich geschieht die Abkühlung durch kaltes Wasser, und der Kühlapparat besteht dann entweder in einem geraden oder schlangenförmigen kupfernen Rohr, welches innerhalb eines Kühlfasses, eines mit kaltem Wasser angefüllten Behälters, angebracht ist, oder er hat die durch Fig. 115 (s. folgende Seite) dargestellte Einrichtung.

Das in einem Gestell *e* aufgestellte Kühlrohr *b*, in welches die aus der Retorte kommenden Dämpfe bei *a* einströmen, ist zickzackförmig gebogen und in den horizontalen oder wenig geneigten Theilen von weiteren gußeisernen Cylindern oder Mänteln *c* umgeben, in deren Enden es wasserdicht befestigt ist. Die einzelnen Mäntel stehen durch Zwischenröhren *d* mit einander in Verbindung. Die Mäntel sind mit kaltem Wasser angefüllt und vertreten die Stelle des Kühlfasses. Das warm gewordene Wasser wird in ihnen nach Bedarf durch kaltes ersetzt, welches durch das Rohr *l* von dem höher stehenden Behälter *f* aus in den untersten Mantel eintritt, während das erwärmte Wasser durch das Rohr *g* und dem obersten Mantel abfließt. Das erwärmte Wasser ist demnach mit dem heißesten Theil des Kühlrohrs, auf welchen es also am ersten noch abkühlend wirken kann, das neu hinzuließende Wasser dagegen mit dem kältesten Theile, auf den das warme Wasser nicht mehr abkühlend wirken könnte, in Berührung, und da außerdem das hinzutretende Wasser sich möglichst wenig mit dem erwärmten Wasser mischt, vielmehr dasselbe vor sich her drückt, so ist dieser Apparat sehr geeignet, mit möglichst geringen Wassermengen eine berächtliche Ab-

Fig. 115.



kühlung zu bewirken. — Neben den condensirbaren flüchtigen Producten entwickelt sich bei der Destillation des Holzes eine beträchtliche Menge permanenter Gase; diese bestehen im Anfange hauptsächlich aus Kohlensäure, welcher sich alsbald ölbildendes Gas zugesellt; weiterhin, wenn die Hitze stärker wird, und dabei die glühende Kohle auf die sich bildende Kohlensäure einwirkt, und zugleich die Kohlenwasserstoff-Verbindungen sich durch die höhere Temperatur mehr und mehr zersetzen und wasserstoffreicher werden, bestehen sie hauptsächlich aus Kohlenoxydgas, Sumpfgas und Wasserstoffgas. Mit diesen genannten Gasen entweicht zugleich ein gewisser Theil der Theerdämpfe, indem die flüchtigsten Theile derselben sich der Verdichtung entziehen und gasförmig mit fortgehen, andere im verdichteten Zustande durch das Gas mit fortgerissen werden und dasselbe rauchig und trübe machen. Das Gemisch dieser Stoffe würde, wenn man es in die Luft ausströmen und unbenutzt entweichen lassen wollte, nicht nur die Fabrik und ihre Umgebung durch seinen Geruch belästigen, sondern es würde auch in den brennbaren Gemengtheilen desselben eine beträchtliche Menge Brennstoff verloren gehen. Man befolgt daher, von welcher Art auch der Kühlapparat seyn mag, in den Fabriken das Verfahren, diese Gasarten und Dämpfe in die Feuerung unter die Retorte zu leiten, wo sie zu Kohlensäure und Wasser, also zu geruchlosen Producten, verbrennen, und durch die dabei erzeugte Wärme in erheblichem Maasse zur Heizung der Retorte beitragen, so dass in den späteren Perioden der Destillation wenig oder gar kein Brennstoff mehr nachgelegt wird. Die Abkühlung derselben in den Ofen geschieht durch das mit einem Hahn versehene Rohr *h*, welches dicht über der Stelle, wo die condensirte Flüssigkeit aus dem Kühlrohr



abfließt, von demselben ausgeht. Damit das Gasgemenge durch dieses Rohr, und nicht aus der Mündung des Kühlrohrs austritt, muss letztere innerhalb der ersten Vorlage *i* sich beständig unter dem Niveau der Flüssigkeit befinden. Diese Vorlage steht zu diesem Zweck durch ein höher liegendes Seitenrohr *k* mit der zweiten Vorlage in Verbindung, so dass die Flüssigkeit nur durch dieses Seitenrohr abfließen kann und deshalb in der ersten Vorlage ihr Niveau constant beibehält. Der Theer lagert sich wegen seines größeren specifischen Gewichts zu Boden, und sammelt sich deshalb hauptsächlich in der ersten Vorlage an, während der Holzessig mit einer geringeren Menge noch darin schwimmenden Theers in die zweite Vorlage übergeht. Statt der hier angenommenen hölzernen Vorlagen hat man in größeren Fabriken zwei oder mehrere in die Erde eingelassene gemauerte Cisternen, von denen jede durch ein am oberen Ende befindliches Rohr mit der nächst folgenden in Verbindung steht. Bei dieser Anordnung sammelt sich der größte Theil des Theers in der ersten Cisterne, während in den folgenden nur noch eine geringere Menge davon sich absetzt, und der Holzessig, von mechanisch darin schwimmendem Theer befreit, in die letzte Cisterne übergeht, von welcher aus er der weiteren Verwendung übergeben wird. Der Theer wird, wenn er sich in den Cisternen bis zu einer gewissen Höhe angesammelt hat, durch Pumpen, die bis auf den Boden derselben reichen, herausgeschafft.

Beim Betrieb einer solchen Holzdestillation lässt man zweckmäfsig im Anfang die Retorte aufer Verbindung mit dem Kühlrohr, bis das in dem Holz enthaltene Wasser größtentheils verdampft und ausgetrieben ist, und die Zersetzung des Holzes begonnen hat, was man an dem Geruch und der ganzen Beschaffenheit der aus dem Retortenrohr austretenden Dämpfe erkennt. Mit dem Wasserdampf ist dann auch der größte Theil der in der Retorte enthaltenen Luft ausgetrieben. Die Retorte wird nun durch die Vorstofsrohre mit dem Kühlrohr in Verbindung gesetzt, und die Destillation nimmt ihren Anfang; die Oeffnung des Rohrs *h*, um die Gase in den Ofen austreten und verbrennen zu lassen, darf indess nicht eher geschehen, als bis man sicher ist, dass der Apparat wenig oder gar keine Luft mehr enthält, weil sonst die Verbrennung sich in das Innere desselben fortpflanzen und eine gefährliche Explosion veranlassen könnte. Die Destillation wird nun ohne Unterbrechung fortgesetzt, bis der Retorteninhalt zuletzt ganz glühend ist und das Entweichen flüchtiger Producte aufhört, was man z. B. daran erkennt, dass an der Mündung des Rohrs *h* nur noch eine schwache Flamme sichtbar ist und das obere Ende des Kühlrohrs anfängt kalt zu werden. Sie dauert, nach Schubarth, wenn die Retorte  $\frac{1}{2}$  Decastère oder nahezu  $1\frac{1}{2}$  Klafter Holz fasst, etwa 8 Stunden, so dass also in 24 Stunden 3 Destillationen ausgeführt und  $4\frac{1}{2}$  Klafter oder ein Haufen Holz abgetrieben werden können.

Die relativen Mengen der aus dem Holz entstehenden Producte sind hauptsächlich von der Art des angewandten Holzes abhängig. Nach Stoltze, welcher darüber viele Versuche angestellt hat, geben die verschiedenen Hölzer, gleichen Trockenheitsgrad vorausgesetzt, bei der Destillation nicht sehr verschiedene Mengen überdestillirte Flüssigkeit, aber diese hat einen sehr verschiedenen Gehalt an Essigsäure. Die meiste und stärkste Säure geben die harten Laubbölzer, namentlich Birken-, Buchen- und Eichenholz, die schwächste dagegen die harzreichen Nadelhölzer. Werden die Hölzer zuvor mit verschiedenen Flüssigkeiten

ausgelaugt und von Harz und anderen löslichen Stoffen befreit, so geben sie sämtlich gleiche Mengen überdestillirte Flüssigkeit, nämlich 15 Loth von einem Pfund, aber diese hat gleichwohl einen sehr verschiedenen Säuregehalt. Das Stammholz giebt auch im Allgemeinen eine stärkere Säure, wie das Holz der jungen Zweige. Die nachfolgende Tabelle enthält einen Auszug der von Stoltze gefundenen Resultate:

100 Gewichtstheile der nachstehenden Hölzer, bis 30° R. getrocknet, geben:	Holz- säure.	Menge des K <sub>2</sub> O,CO <sub>2</sub> , in Granen, welche durch eine Unze der Holz- säure gesättigt wird.	Brenz- liches Oel.	Kohlen.	Gasarten und nicht conden- sirte Dämpfe.
Birke, <i>Betula alba</i> . . . . .	45,0	55	8,60	24,4	22,00
Buche, <i>Fagus sylvatica</i> . . . . .	44,0	54	9,55	24,6	21,85
Traubeneiche, <i>Quercus Robur</i>	43,0	50	9,06	26,2	21,74
Esche, <i>Fraxinus excelsior</i> . . . . .	46,8	44	8,80	22,1	22,30
Weißer Pappel, <i>Populus alba</i>	45,8	39	8,05	23,4	22,75
Ahlkirsche, <i>Prunus Padus</i> . . . . .	43,7	37	10,35	21,6	24,30
Wachholder, <i>Juniperus com- munis</i> . . . . .	45,8	29	10,73	22,7	20,77
Tanne, <i>Pinus Abies</i> . . . . .	41,2	29	13,70	21,2	23,90
Fichte, <i>Pinus sylvestris</i> . . . . .	42,4	28	11,80	21,5	24,30

Den Quantitäten von 28 und 55 Gran kohlen-sauren Kali's auf 1 Unze Holzessig, welche hiernach die Extreme für das Sättigungsvermögen desselben bilden, entsprechen beziehungsweise 4,3 und 8,44 Proc. wasserfreie Essigsäure. Der Gehalt des rohen Holzessigs an letzterer wird demnach in der Regel zwischen diesen Zahlen liegen, oder, da man meist harte Hölzer anwendet, und der Mangel so vollständiger Austrocknung dadurch, dass man das hygroskopische Wasser des Holzes zu Anfang der Destillation größtentheils entweichen lässt, mehr oder weniger compensirt wird, der letzteren Zahl näher kommen. Unter Voraussetzung der letzteren Zahl giebt z. B. das Birkenholz bei der trockenen Destillation 3,798 Proc. seines Gewichts wasserfreie Essigsäure. Die Mengen-Verhältnisse der Zersetzungsproducte werden indess noch durch einen andern Umstand bedingt, nämlich durch den langsameren oder rascheren Gang der Destillation. Die Erfahrung hat in dieser Beziehung (durch die Versuche von Stoltze, Winkler und Karsten) gelehrt, dass die Menge der flüchtigen kohlenstoffhaltigen Producte, also des Holzessigs und des Theers, weit größer ist, wenn das Holz möglichst rasch den vollen Hitzgrad erhält, als wenn es langsam und allmähig zum Glühen gelangt, dass nämlich in dem letzteren Fall der entweichende Wasserstoff und Sauerstoff weniger Kohlenstoff zu flüchtigen Verbindungen disponiren, sondern in größerer Menge unter sich zu Wasser zusammentreten, daher denn auch die Menge der rückständigen Kohle weit größer, und für die Holzverkohlung ein langsamer Gang der Operation am angemessensten ist. Nach vorhandenen Angaben gewinnt man im Großen, wenn das Holz auf beschriebene Art destillirt wird, von 100 Ctr. Holz (welches nicht näher bezeichnet ist)  $25\frac{9}{16}$  Ctr. Kohlen, 59 Ctr. oder 2400 Quart Holzessig von 1,027 spec. Gew. und 9 Ctr. Theer.

Der rohe Holzessig ist eine dunkelbraune klare Flüssigkeit von säuerlich theer- und rauchartigem Geruch und entsprechendem Geschmack.

Er enthält aufer Wasser, Essigsäure, einer geringen Menge essigsauren Ammoniaks und vielleicht noch anderen aus dem Holz gebildeten sauren oder basischen Stoffen Holzgeist und essigsaures Methyloxyd, Pyroxanthin, hauptsächlich aber, als Materien, denen er seine charakteristische Beschaffenheit verdankt, eine gewisse Menge der eigentlichen Theerbestandtheile, nämlich sogenanntes Brandharz, Brandextract und Brandöle. Einem dieser letzteren, dem Kreosot, welches z. B. im Holzessig aus Buchenholz zu  $1\frac{1}{2}$  Prc. enthalten seyn soll, verdankt er die Eigenschaft, organische Stoffe zu conserviren und in ausgezeichnetem Maasse vor Fäulniss zu schützen. Fleisch, mit Holzessig bestrichen, trocknet indess zu einer zähen und harten Masse aus, die kaum noch genießbar ist, weshalb die Anwendung des Holzessigs zu diesem Zweck wenig Eingang gefunden hat. Es ist indess zu vermuthen, dass diese ungünstige Wirkung hauptsächlich in der zu großen Concentration des Holzessigs seinen Grund hat, und dass man bei angemessener Verdünnung desselben mit Wasser das Fleisch in einem vollkommen genießbaren Zustand erhalten und dadurch das Räuchern ersetzen kann. Mehr Anwendung findet diese Eigenschaft des Holzessigs, um Holzwerk etc. vor Fäulniss zu schützen, indem man es mit Holzessig für sich, oder nachdem man ihn mit einer Basis gesättigt hat, bestreicht. Am wirksamsten dürfte dazu wohl das holzessigsaurer Eisen seyn. Auch in der Medicin, um von gewissen Wunden, namentlich Krebschäden, die Fäulniss abzuhalten, wird diese Eigenschaft des Holzessigs benutzt. Der bei Weitem größere Theil des Holzessigs dient indess, theils um verschiedene essigsaure Salze, die in der Färberei und beim Zeugdruck in großer Menge verbraucht werden, und dazu schon im mehr oder weniger unreinen Zustande brauchbar sind, daraus anzufertigen, theils zur Darstellung reiner concentrirter Essigsäure oder essigsaurer Salze, oder endlich eines zum Gebrauch an Speisen geeigneten Essigs, welche letztere Verwendung indess wegen der beträchtlichen mit der gänzlichen Entfernung der brenzlichen Stoffe verbundenen Kosten nur in den Ländern, wo, wie z. B. in Großbritannien, die Essigerzeugung aus Alkohol wegen hoher Steuer sehr kostspielig wird, mit ökonomischem Vortheil auszuführen ist. Die unreinen essigsauren Salze, zu denen der Holzessig verarbeitet wird, sind hauptsächlich essigsaures Eisenoxydul und essigsaure Thonerde (Eisen- und Alaunbeize, s. d. Art.), welche beide gewöhnlich nur im aufgelösten Zustande angefertigt und verkauft werden. Zu ihrer Bereitung wird der rohe Holzessig am besten vorher nochmals destillirt und dadurch von dem größten Theil der brenzlichen Stoffe befreit. Das essigsaure Eisenoxydul entsteht dann dadurch, dass man Eisenspähne, Nägel etc. in die Säure legt, und damit in Berührung lässt, bis sie sich unter Wasserstoffentwicklung mit Eisenoxydul gesättigt hat. Das ungelöste Eisen kann von den Theerstoffen, welche sich darauf niederschlagen und die Einwirkung der Säure verhindern, durch Ausglühen wieder befreit werden. Die essigsaure Thonbeize wird theils in den Holzessigfabriken selbst, theils in den Färbereien und Druckereien dargestellt. In den ersteren bereitet man zu diesem Zweck meistens ein unreines essigsaures Bleioxyd, oft auch essigsauren Kalk, welche Salze dann mit Alaun oder schwefelsaurer Thonerde niedergeschlagen werden, worauf man die Lösung von dem Bodensatz decantirt. Das essigsaure Bleioxyd wird durch Auflösen von Bleioxyd in einmal umdestillirtem Holzessig dargestellt, worauf man die Flüssigkeit abdampft, bis sie, durch Bindung des noch vorhan-

denen Wassers als Krystallwasser, beim Erkalten zu einer schwarzbraunen unkrystallinisch aussehenden und theerartig riechenden Masse erstarrt. Auch in reinerer krystallisirter Form, als Bleizucker, wird dieses Salz in großer Menge aus Holzessig dargestellt, derselbe muss indess zu diesem Zweck schon ziemlich rein und von Brandöl befreit seyn, weil sonst das Salz nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, sondern nur schwammartige Efflorescenzen bildet. Nach Colin kann man in einem solchen Fall, wenn der Gehalt an Brandöl nicht zu groß ist, die Krystallisation dadurch bewirken, dass man die Lösung mit geringem Zusatz von Salpetersäure zum Kochen erhitzt, die dadurch ausgeschiedene braune Materie absondert, und die Flüssigkeit, welche nun eine rothe Farbe angenommen hat, mit Kohlenpulver behandelt, worauf sie durch Abdampfen ausgebildete Krystalle von Bleizucker giebt. Der essigsaurer Kalk wird durch Sättigen des Holzessigs mit Kalkhydrat oder Kreide dargestellt, und fällt deshalb verhältnissmäßig rein aus, weil bei der Sättigung ein großer Theil der Theerbestandtheile in Verbindung mit Kalk sich unlöslich ausscheidet und entfernt wird, worauf man die Lösung, nachdem sie sich geklärt hat, klar abzieht und, insofern sie nicht mit Alaun gefällt werden soll, zur Trockne verdampft. In gewissen Fabriken wird aus dem so bereiteten Kalksalz, nachdem es auf eisernen Platten ganz ausgetrocknet worden, die Säure durch Zusatz von mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure abdestillirt, und in diesem Zustande zur Darstellung von krystallisirtem Bleizucker verwendet.

Unter den Mitteln, den Holzessig weiter zu reinigen, ist das einfachste die Destillation, welche gewöhnlich aus einer kupfernen Destillirblase mit kupfernem Kühlapparat vorgenommen wird. Im Anfange geht dabei eine durch Pyroxanthin gelb gefärbte Flüssigkeit (roher Holzspiritus) über, welche aus Wasser, Holzgeist, essigsauerm Methyloxyd, Xylit etc. besteht, und meist für sich genommen wird. Später wird das Destillat immer reicher an Essigsäure. Bei vorsichtiger langsamer Erhitzung werden, nach Stoltze, die ersten  $\frac{7}{8}$  des Destillats vollkommen farblos erhalten; darauf folgt  $\frac{1}{16}$  sehr starke, aber gelb oder braun gefärbte Säure, und der Rückstand besteht aus Brandharz und Brandextract, welche schon theilweise verkohlt sind. Die überdestillirte farblose Säure hat noch einen sehr starken brenzlichen Geruch und Geschmack; an der Luft färbt sie sich allmählig wieder gelb, indem die brenzlichen Stoffe sich oxydiren und verändern. Eine solche gelb gewordene Säure wird durch nochmalige Destillation wieder farblos, hat aber ihren unangenehmen Geruch und Geschmack in ziemlich unvermindertem Grade beibehalten, und durch bloße wiederholte Destillation kann der Holzessig überhaupt nicht davon befreit werden.

Die bekannten Methoden, dem Holzessig die letzten Antheile der brenzlichen Stoffe zu entziehen, führen sämmtlich nur schwer und unvollständig zum Ziel. Sie zerfallen in zwei Abtheilungen, je nachdem die Reinigung des Holzessigs ohne Sättigung mit einer Basis geschieht, oder derselbe in ein essigsaurer Salz verwandelt, und daraus durch eine stärkere Säure die Essigsäure wieder abgeschieden wird. Zu der ersteren Abtheilung gehören die von Stoltze gemachten Vorschläge, nach denen der Holzessig zunächst zur Trockne abdestillirt, und dann in dem Destillat der Rest der brenzlichen Stoffe durch Behandlung mit oxydierenden Materien zerstört wird. Stoltze giebt dazu namentlich folgende drei Vorschriften; 1) Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 12 Pfund

feingepulverter Braunstein gemengt, und dieses Gemenge 12 Stunden lang einer Temperatur von etwa  $90^{\circ}$  ausgesetzt. Darauf werden 90 Pfund gut gebrannte, zerstoßene Holzkohle zugefügt und das Gemenge noch 12 Stunden lang bei derselben Temperatur gehalten. Der brenzliche Geruch der Flüssigkeit ist dann größtentheils verschwunden, und sie wird nun bis zur Trockne abdestillirt. Ein Theil der Essigsäure bleibt dabei als essigsaures Manganoxydul in Rückstand. 2) Statt dessen werden zu derselben Menge destillirter Säure entweder bloß 12 Pfund Schwefelsäure oder besser  $7\frac{1}{2}$  Pfund Braunstein und 11 Pfund Schwefelsäure genommen, und dann auf gleiche Weise wie in 1) verfahren. Der brenzliche Geruch verschwindet hier noch schneller und die Säure kann daher eher abdestillirt werden. 3) Zu einem Oxhoft destillirter Säure werden 9 Pfund Kochsalz,  $3\frac{1}{2}$  Pfund Braunstein und  $5\frac{1}{2}$  Pfund Schwefelsäure genommen und im Uebrigen auf dieselbe Art verfahren. Die von einem dieser Gemische abdestillirte Säure ist farblos, hat aber immer noch einen schwachen brenzlichen Geruch. Sie muss daher noch 12 Stunden lang mit  $\frac{1}{3}$  ihres Gewichts gepulverter Holzkohle hingestellt und digerirt werden. Die mit Zusatz von Schwefelsäure gereinigte Säure enthält außerdem schweflige Säure, weshalb mit dem Kohlenpulver zugleich Braunstein zugesetzt wird, von welchem man die Säure nachher abdestillirt. Hat sie dann noch einen fremden Geruch, so wird sie nochmals mit  $\frac{1}{8}$  Holzkohle umdestillirt. Stoltze giebt an, nach diesen Methoden aus Holzessig ganz reine Essigsäure erhalten zu haben, es scheint jedoch nicht, dass sie für die Ausführung im Großen irgendwo Eingang gefunden haben. — Nach einer andern, dieser Abtheilung angehörenden, und von Pasch angegebenen Methode, über deren fabrikmässige Ausführung dem Verf. indess auch nichts Näheres bekannt geworden ist, wird der Holzessig zuerst destillirt und dabei zugleich nach einem geheim gehaltenen Verfahren von einem Theil seines Wassers befreit. Dann filtrirt man ihn durch ein Dumont'sches Filter, welches mit gut ausgeglühter, vor der Anwendung schon mit gereinigtem Essig durchtränkter Birkenholzkohle angefüllt ist. Der durchfiltrirte Essig, welcher von brenzlichem Geruch noch nicht frei ist, wird hierauf mit etwas Knochenkohle, die vorher mit Salzsäure ausgezogen wurde, behandelt, und dann nochmals filtrirt, worauf er im Wesentlichen rein seyn soll. Durch ein als Geheimniss bewahrtes Mittel wird er indess außerdem noch von einer Substanz befreit, durch welche hineingelegte Zwiebeln, Fleisch und andere Nahrungsmittel eine anfänglich rothe und dann braune Farbe erhalten.

Das in den Fabriken zur Gewinnung reiner Essigsäure aus Holzessig gewöhnlich und in großem Maassstabe angewendete Verfahren gehört der zweiten Abtheilung an und wurde der Hauptsache nach von Mollerat angegeben. Es besteht wesentlich darin, dass man aus dem Holzessig zunächst durch Sättigung mit Kalk und Fällen der Lösung mit Glaubersalz essigsaures Natron herstellt, dass man dieses Salz durch Krystallisation reinigt, und dann im trockenen Zustande so weit erhitzt, dass es selbst noch nicht zersetzt wird, die heigemengten brenzlichen Stoffe aber verkohlt und dadurch unlöslich werden, worauf man das reine Salz durch Auslaugen aus der Kohle auszieht und daraus die Essigsäure wieder ausscheidet. Der Holzessig wird zu diesem Zweck, theils mit, theils ohne vorausgegangene Destillation, in einen großen Kessel oder Behälter gebracht, und in der Wärme und unter Umrühren

mit kohlen saurem Kalk oder Kalkhydrat gesättigt. Bei Anwendung von kohlen saurem Kalk werden die letzten Antheile der Säure durch Hinzufügung von Kalkhydrat neutralisirt. Während der Sättigung wird ein Theil der brenzlichen Stoffe in Verbindung mit Kalk als braune Masse ausgeschieden, die sich zum Theil auf die Oberfläche begiebt und abgeschöpft wird. Die neutralisirte Flüssigkeit lässt man ruhig stehen, bis sich der überschüssige Kalk abgesetzt hat, zieht sie dann klar ab, und verdampft sie in einem Kessel bis zu 15° B. Sie wird hierauf mit einer concentrirten Lösung von Glaubersalz in Wasser vermischt und damit tüchtig umgerührt, wobei schwefelsaurer Kalk als dicker Niederschlag sich ausscheidet und essigsäures Natron gelöst bleibt. Wenn diese Zersetzung vollständig stattfände und überhaupt hierbei kein anderer Umstand zu berücksichtigen wäre, so würde man die von dem Glaubersalz erforderliche Menge aus der Quantität und dem Säuregehalt des angewandten Holzessigs berechnen können. Versuche haben indess gezeigt, dass der essigsäure Kalk durch Glaubersalz nicht vollständig zersetzt wird, sondern dass ein Theil desselben, selbst wenn überschüssiges Glaubersalz in der Flüssigkeit vorhanden ist, unzersetzt bleibt, eine Erscheinung, die vielleicht in der Bildung eines Doppelsalzes ihren Grund hat. Außerdem soll ein Theil des schwefelsauren Natrons sich in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk als schwerlösliches oder unlösliches Doppelsalz niederschlagen. Die Menge des Glaubersalzes lässt sich daher nicht durch Rechnung finden, sondern wird am besten durch einen im Kleinen angestellten Versuch bestimmt, indem man einem bestimmten Maafs der Kalklösung so lange Glaubersalz-Auflösung hinzufügt, als dadurch noch, wenn auch erst nach einiger Zeit, ein Niederschlag entsteht, das Volumen der verbrauchten Auflösung bestimmt und darnach die für die ganze Kalklösung nöthige Menge berechnet. Der durch Glaubersalz nicht zersetzbare Antheil des essigsäuren Kalks kann zuletzt durch Soda zersetzt und dadurch die ganze Essigsäure in Natronsalz übergeführt werden. Nachdem der Gyps sich möglichst ausgeschieden und sich vollständig abgesetzt hat, wird die Flüssigkeit klar davon abgezogen, der Bodensatz wieder mit etwas Wasser angerührt, und dieses nach dem Absetzen ebenfalls abgezogen und mit der ersteren Flüssigkeit vereinigt. Die ganze Lösung von essigsäurem Natron wird hierauf in flachen Pfannen abgedampft, wobei sich noch Brandharz in großer Menge auf der Oberfläche ausscheidet, welches beständig abgeschäumt wird. Das Abdampfen wird, je nach der Jahreszeit, bis zu dem specif. Gew. 1,225 oder 1,23 fortgesetzt. Die Flüssigkeit bleibt hierauf noch kurze Zeit in der Pfanne, damit der durch das Verdampfen etwa ausgeschiedene Gyps sich absetzt, und wird hierauf in Fässer abgezogen, in welchen das essigsäure Natron innerhalb einiger Tage in großen, gut ausgebildeten, aber stark gefärbten Krystallen anschießt. Die Mutterlauge wird wiederholt abgedampft und dadurch noch mehr von dem krystallisirten Salz gewonnen. Zuletzt bleibt eine Flüssigkeit übrig, die keine Krystalle mehr giebt und eine schwarzbraune Farbe hat. Sie kann zur Trockne abgedampft und der Rückstand durch Glühen in kohlen saures Natron verwandelt und so verwertbet werden. Die gewonnenen Krystalle werden noch ein oder einige Male umkrystallisirt, bis sie für die nachfolgende Operation, das Schmelzen oder Rösten, hinreichend rein erscheinen. Diese wird gewöhnlich in einem halb kugelförmigen eisernen Kessel vorgenommen, welcher oft so groß ist, dass darin 1000 Pfund essigsäures Natron auf

einmal behandelt werden können. Das in den erwärmten Kessel eingetragene Salz schmilzt zunächst in seinem Krystallwasser, verliert dann dasselbe allmählig und wird dabei wieder fest. Die Hitze wird nun nach und nach verstärkt, wobei die brenzlichen Stoffe theils verflüchtigt, theils verkohlt oder durch den Sauerstoff der Luft oxydirt werden, das essigsaure Natron aber so viel als möglich unzersetzt bleiben soll. Um diesen Erfolg zu erreichen, muss die Hitze nur langsam und allmählig und auch gegen das Ende der Operation nicht höher als auf etwa 260° gesteigert, und die Masse, die im Anfange fest ist, später aber, durch das Schmelzen des wasserfreien Salzes, wieder flüssig wird, dabei unausgesetzt mit eisernen Rechen umgerührt werden, damit alle ihre Theile möglichst gleichmäÙig die Einwirkung der Hitze erfahren und kein Theil lange mit der heißen Kesselwand in Berührung bleibt. Dies ist um so mehr nothwendig, als die Zersetzung, wenn sie erst einen Theil des Salzes ergriffen hat, mit Schnelligkeit um sich greift und dann leicht die ganze in Arbeit befindliche Portion zerstört. Ein kleiner Antheil des Salzes wird übrigens immer, auch bei richtig geleiteter Operation, zersetzt. Die Operation ist zu Ende, wenn das Salz rubig wie Oel fließt und nicht mehr aufschäumt, was bei einer Quantität von 1000 Pfund nach etwa 24 Stunden eintritt; man lässt es dann in dem Kessel oder in Formen, in welche es im noch flüssigen Zustande gegossen wird, erkalten und erstarren, worauf es eine schwarze Masse bildet. Diese wird endlich mit heißem Wasser ausgezogen, die Lösung durch Absetzen von der Kohle getrennt, zu welchem Zweck sie nicht über 15° B. stark seyn darf, und dann wieder krystallisiren gelassen. Ist das so erhaltene Salz noch nicht hinreichend farblos und rein, so wird es nochmals geschmolzen, wieder aufgelöst und krystallisiren gelassen.

Das essigsaure Natron wird theils als solches in den Handel gebracht, theils zur fabrikmäßigen Darstellung der Essigsäure verwendet. Letztere besteht darin, dass man das krystallisirte Salz, welches 6 At. Wasser enthält, mit 1 At. oder 36 Proc. seines Gewichts Schwefelsäure von 1,85 specif. Gew. der Destillation unterwirft, wodurch eine Säure erhalten wird, die auf 1 At. wasserfreie Essigsäure 7 At. Wasser, oder in 100 Th. 44,7 Th. wasserfreie Säure (= 52,6 Th. Essigsäurehydrat) enthält. Nach Schubarth wird diese Destillation aus einer gusseisernen, 240 Quart fassenden, Blase mit kupfernem Helm und Kühlrohr vorgenommen. In die Blase werden 200 Pfund des Salzes geschüttet, der Helm aufgesetzt und lutirt, und dann durch eine mit Stöpsel versehene Oeffnung die nöthige Menge Schwefelsäure nach und nach in die Blase eingegossen, worauf die Essigsäure abdestillirt wird. Das in der Blase bleibende schwefelsaure Natron wird mit Hülfe von Brecheisen herausgebrochen. Die überdestillirte Säure enthält etwas Kupfer aufgelöst, und wird daher, namentlich die zu Speisen bestimmte, noch ein zweites Mal aus einer kupfernen Blase mit silbernem Helm und Kühlrohr umdestillirt, wobei man zugleich das Destillat portionenweise auffangen und dadurch eine Säure von verschiedener Stärke darstellen kann. Die so erhaltene Essigsäure hat immer noch einen gewissen Nachgeschmack, und einen unbedeutenden, jedoch bemerklichen Geruch nach Brandöl, der sich indess durch Behandlung mit einer geringen Menge Beinkohle ganz wegnehmen lässt, von welcher, wenn sie vorher mit Salzsäure ausgezogen war, die Säure nur abgegossen zu werden braucht. Sie ist dann, in gehörigem Maasse mit Wasser verdünnt, zu allen Zwecken,

wozu Essig gebraucht wird, anwendbar, hat aber meist einen weniger angenehmen und schärfer sauren Geschmack, wie ein durch Gährung gewonnener Essig von gleichem Säuregehalt, was darin seinen Grund hat, dass der letztere meist noch andere organische Stoffe enthält, welche den sauren Geschmack milder machen. Der aus dem Holzeßig bereitete Speiseessig wird daher, um ihn dem durch Gährung gewonnenen ähnlicher zu machen, meist mit gewissen Stoffen, z. B. Essigäther oder Wein, vermischt und ihm außerdem durch gebrannten Zucker eine gelbliche Farbe ertheilt.

Statt des Natronsalzes wird auch oft der durch Sättigung des Holzeßigs mit Kalk und Abdampfen zur Trockne dargestellte essigsäure Kalk geröstet, um dabei in gleicher Art, wie bei jenem, die brenzlichen Stoffe zu zerstören. Der essigsäure Kalk wird jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur zersetzt wie das Natronsalz, und die Zerstörung der brenzlichen Stoffe ist daher nicht zu erreichen, ohne zugleich einen beträchtlichen Theil desselben zu zersetzen, wodurch der Vortheil der gröfseren Wohlfeilheit des Kalksalzes wieder aufgehoben wird. Er lässt sich indess gewiss in den Fällen mit Vortheil anwenden, wo man nicht eine ganz reine Essigsäure, sondern nur eine solche, die zur Darstellung von Bleizucker und andern Salzen brauchbar ist, herstellen will, welcher Fall auch im Vorhergehenden bereits berührt wurde. *Schn.*

#### Holzfasern s. Pflanzenfaser.

Holzgeist, Holzspiritus, Holzalkohol, *esprit de bois, esprit pyro-xylique, pyroligneous spirit, pyroxyt-spirit*. Unter diesen Benennungen versteht man theils ein Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, welche durch Zersetzung des Holzes in der Wärme gebildet werden, theils eins dieser Producte, welches den Hauptbestandtheil jenes Gemenges ausmacht, im reinen Zustande. Letzteres Product führt in der wissenschaftlichen Sprache den Namen Methyloxydhydrat, und wird unter diesem Namen abgehandelt werden, im vorliegenden Artikel ist dagegen blofs von dem Gemenge jener flüchtigen Stoffe die Rede. Wenn das Holz, wie es im Grofsen zur Gewinnung des Holzeßigs geschieht, der trockenen Destillation unterworfen wird, so verdichten sich die condensirbaren flüchtigen Producte zu zwei Flüssigkeiten, dem Holztheer und dem Holzeßig, welche beide von sehr gemengter Natur sind, und hinsichtlich deren auf die betreffenden Artikel verwiesen wird. Der Holzeßig wird, um ihn behufs Erzeugung von Essigsäure oder essigsäuren Salzen zu reinigen, gewöhnlich zunächst der Destillation unterworfen, entweder für sich, in welchem Falle die Essigsäure selbst überdestillirt, oder nachdem man ihn vorher mit Kalk gesättigt hat, in welchem Falle die Gewinnung des Holzgeistes der einzige Zweck der Destillation ist. Das bei der Destillation zuerst übergehende, aus den flüchtigsten Beimengungen des Holzeßigs bestehende, geistig und zugleich brenzlich riechende Destillat bildet das, was man rohen Holzgeist nennt. Es hat eine gelbe Farbe, die von aufgelöstem Pyroxanthin und zugleich von brenzlichen Stoffen herrührt und an der Luft allmählig dunkler wird, und ist ein Gemenge von mancherlei verschiedenen Stoffen, deren Natur zum Theil noch nicht genügend aufgeklärt ist und die auch in wechselnden Mengenverhältnissen darin vorkommen scheinen. Die hauptsächlichsten Bestandtheile, welche man



darin unterschieden hat und hinsichtlich deren im Uebrigen auf die betr. Artikel verwiesen wird, sind, aufser Wasser, Essigsäure — welche jedoch in dem Falle, dass der Holzessig vor der Destillation mit Kalk gesättigt wurde, fehlt — und etwas Ammoniak, Methyloxydhydrat, essigsaures Methyloxyd (Reichenbach's Mesit), Aceton, Xylit (Lignon, Formosals, Xylit) und Mesit von Weidmann und Schweizer, Pyroxanthin, brenzliche Oele u. a., und zwar sind von diesen das Methyloxydhydrat und das essigsaure Methyloxyd diejenigen, welche gewöhnlich in größter Menge vorzukommen scheinen und den Holzgeist hauptsächlich charakterisiren. Diese beiden, so wie die übrigen geistig riechenden Flüssigkeiten haben ein geringeres specif. Gewicht als Wasser, man kann daher, um den Zeitpunkt, bis zu welchem das Destillat für sich aufzufangen ist, zu bestimmen, das Aräometer anwenden, wobei indess zu bemerken ist, dass durch das Wasser, die Essigsäure und das essigsaure Ammoniak das specif. Gewicht vergrößert wird, und man daher erst erfahrungsmäßig feststellen muss, bei welchem specif. Gewichte das Destillat noch hinreichend viel von den geistigen Flüssigkeiten enthält, um es als Holzgeist ansehen und verwenden zu können. Nach Berzelius richtet man sich blofs nach dem geistigen Geruch und der gelben Farbe des Destillats und wechselt die Vorlage, wenn beide merklich abnehmen. Im Allgemeinen gewinnt man so von 100 Th. Holzessig 10 bis 15 Th. rohen Holzgeist.

Der rohe Holzgeist ist wegen seines beträchtlichen Gehalts an Wasser, Essigsäure und brenzlichen Stoffen zu Anwendungen nicht geeignet, sondern er muss dazu erst von diesen Beimengungen einigermaßen befreit und seine eigentlich geistige Masse in concentrirterer Form dargestellt werden, in welchem Zustande man ihn dann gereinigten Holzgeist nennt. Das Mittel, welches dazu gewöhnlich in Anwendung kommt, ist der Kalk; dieser neutralisirt die Essigsäure und schlägt das Pyroxanthin und einen großen Theil der aufgelösten brenzlichen Stoffe als eine gelbbraune harzartige Masse nieder; zugleich zersetzt er aber auch das essigsaure Methyloxyd, damit essigsauren Kalk und Methyloxydhydrat bildend, welche Zersetzung jedoch nur schwer, und nur dadurch, dass man den Kalk längere Zeit und in der Wärme auf den Holzgeist wirken lässt, einigermaßen vollständig zu Stande kommt. Der Kalk wird im gelöschten Zustande, als pulveriges Hydrat, angewendet, mit welchem man — nach Berzelius 8 Maafs Kalkhydrat auf 100 Maafs Holzgeist — den Holzgeist unter öfterem Umschütteln einige Zeit in Berührung lässt, worauf die Mischung destillirt und das übergehende geistige Destillat als gereinigter Holzgeist aufgefangen wird. Derselbe ist nun um Vieles reiner wie zuvor, hat aber noch eine gelbe Farbe und brenzlichen Geruch; er wird zur weiteren Reinigung wieder mit Kalk in Berührung gebracht und destillirt, und dieses Verfahren, bei welchem zugleich wieder ein Antheil Wasser im Destillirgefäß zurückbleibt, nach Befinden noch mehrere Male wiederholt. Man erhält dadurch den Holzgeist zuletzt als eine farblose Flüssigkeit, die sich auch an der Luft nicht mehr färbt und mit Wasser sich ohne Trübung mischen lässt, gleichwohl aber durch den Geruch meist noch einen Gehalt an brenzlichen Oelen zu erkennen giebt und außerdem eine gewisse Menge freies Ammoniak enthält. Von den brenzlichen Oelen kann man ihn, nach Berzelius, befreien, indem man ihn in einem Dumont'schen Filter durch gepulverte und gut ausgeglühte Birken-

kohle filtrirt, und dann mit einem fetten Oele schüttelt, welches den Rest der brenzlichen Stoffe aufnimmt; das Ammoniak lässt sich nach ihm am besten dadurch entfernen, dass man den Holzgeist mit einer geringen Menge einer concentrirten Alaunauflösung vermischt, wobei schwefelsaures Ammoniak und Thonerdehydrat gebildet wird, welches die letzte Spur der brenzlichen Stoffe mit niederschlägt, worauf dann durch Abdestilliren der Holzgeist möglichst rein erhalten wird. In diesem Zustande besteht er zwar hauptsächlich aus Methyloxydhydrat, enthält aber immer noch eine gewisse Menge Wasser und mehr oder weniger von den aufgezählten geistigen Flüssigkeiten, namentlich auch, trotz der wiederholten Behandlung mit Kalk, meist noch unzersetztes essigsäures Methyloxyd, welches jedoch für seine Anwendungen ohne erheblichen Nachtheil ist <sup>1)</sup>. In Betreff der Mittel, durch welche das Methyloxydhydrat aus ihm im reinen Zustande dargestellt werden kann, ist auf den Art. Methyloxydhydrat zu verweisen.

Der Holzgeist hat hinsichtlich der Natur seiner Hauptbestandtheile, was seine Brennbarkeit, sein Auflösungsvermögen etc. betrifft, große Aehnlichkeit mit dem Alkohol, und kann daher für manche Zwecke diesen in der Anwendung ersetzen. Man benutzt ihn deshalb zum Brennen als wärmegebendes Material, wobei er jedoch rascher verdunstet und weniger Wärme giebt wie der Alkohol, weil er flüchtiger und an brennbaren Elementen relativ ärmer ist. In Vermischung mit  $\frac{1}{4}$  seines Volums Terpentinöl, welches Gemisch mit leuchtender Flamme brennt, kann er in gleicher Art, wie es mit einem entsprechenden Alkoholgemisch in den Lüdersdorf'schen Lampen geschieht, zum Brennen als Beleuchtungsmaterial benutzt werden. Man verwendet ihn außerdem zur Tischlerpolitur und zu Harzfirnissen, wozu er jedoch schon ziemlich rein seyn muss und wobei seine raschere Verdunstung ein Uebelstand ist, ferner in der Färberei zur Auflösung des Alkanna-Farbstoffs etc. Seine Benutzung hat indess bis jetzt keine große Bedeutung erlangt, theils weil er nur in geringeren Mengen producirt wird, theils weil er, wenigstens wenn er nicht gehörig gereinigt ist, den Alkohol nur unvollkommen ersetzt, daher wohlfeiler seyn muss wie dieser, dieses aber mit den zu seiner Reinigung aufzuwendenden Kosten meist nicht verträglich ist. In England, wo wegen der hohen Steuer der Weingeist viel theurer ist und die Holz-Destillation auch zur Erzeugung von Essig in größerer Ausdehnung betrieben wird, wird er jedoch ganz allgemein statt des Weingeistes angewendet. *Schn.*

### Holzgeistöl, Method. s. Xylit.

**Holzgrün.** Durch Ausziehen eines in Fäulniß begriffenen grün gefärbten Holzes, welches man häufig in dichten Waldungen antrifft, mit Ammoniak und Fällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Säure erhielt Döbereiner einen harzigen Farbstoff, das sogenannte Holz-

<sup>1)</sup> Wird der Holzessig vor der Destillation mit Kalk gesättigt und von der so erhaltenen Flüssigkeit der Holzgeist abdestillirt, so ist derselbe schon frei von Essigsäure und enthält auch eine viel geringere Menge von brenzlichen Stoffen. Er wird daher in diesem Falle oft nicht wieder mit Kalk behandelt, sondern zu seiner Reinigung bloß für sich wiederholt destillirt. So behandelter Holzgeist, wie er namentlich in englischen Fabriken producirt wird, hat auch fast oder ganz den ursprünglichen Gehalt an essigsäurem Methyloxyd.

grün, als dunkelgrünen glanzlosen Niederschlag; derselbe ist luft- und lichtbeständig, in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol wenig, in Alkalien, concentrirter kalter Schwefelsäure und Salpetersäure mit smaragdgrüner Farbe leicht und ohne Zersetzung auflöslich. Beim Erhitzen entwickelt es, ohne zu schmelzen, weiße vanilleartig riechende Dämpfe. Seine Zusammensetzung ist unbekannt.

H. K.

Holzhuminsäure s. Humin.

Holzkohle s. Kohle.

Holz kupfererz (*Wood-Copper*). Ein faseriger Olivenit (s. d.) von einer Structur, welche an die des Holzes erinnert. Auf Kupfererzgängen in Cornwall und an einigen anderen Orten. Th. S.

Holzöl, *Wood-oil*, *huile empyreumatique de bois* wird das Oel genannt, welches bei der Holzessig- und Theerbereitung zuerst übergeht und durch Rectification erhalten werden kann. Seine Beschaffenheit ist sehr wechselnd nach der Art des Holzes, woraus es gewonnen wird, da bei harzreichen Hölzern Terpentinöl in Menge darin enthalten ist, bei anderen die Zersetzungsproducte ihrer eigenthümlichen Bestandtheile. Es enthält Eupion, Paraffin und Kreosot, ist frisch rectificirt gelblich, stark riechend, und bräunt sich bald an der Luft. Im Holzessig ist es in der Essigsäure gelöst vorhanden.

V.

Holzopal s. Opal.

Holz säure s. Holzessig.

Holzschwefelsäure, *acide vegeto-sulfurique*. Braconnot machte zuerst die Entdeckung, dass aus der Pflanzenfaser durch Behandlung mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure entsteht. Er nannte dieselbe *acide vegeto-sulfurique*, welcher Name im Deutschen durch Holzschwefelsäure wiedergegeben wurde. Um sie zu erhalten, wird, nach Braconnot, Pflanzenfaser, z. B. leinene Lumpen oder Sägespähne, unter möglichster Vermeidung des Erhitzens mit concentrirter Schwefelsäure zusammen gerieben, bis sich alles zu einer gleichförmigen Masse gelöst hat. Diese Masse wird dann mit einer größeren Menge Wasser gemischt, und die Mischung mit kohlenurem Bleioxyd oder kohlenurem Baryt gesättigt, wobei die im Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure abgeschieden wird. Die filtrirte Flüssigkeit, welche neben einer gewissen Menge Dextrin und Zucker Holzschwefelsäure in Verbindung mit Bleioxyd oder Baryt enthält, wird von diesen Basen durch Schwefelwasserstoff oder in richtigem Verhältniss zugesetzte Schwefelsäure befreit, dann in gelinder Wärme zur Syrupconsistenz abgedampft und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher das Dextrin abscheidet und die Holzschwefelsäure nebst dem Zucker auflöst. Der Alkohol wird wieder abgedampft, und der zurückbleibende Syrup mit Aether geschüttelt, welcher die Säure, mit Zurücklassung des Zuckers, auflöst. Durch Verdunsten der etwas gelb gefärbten Aetherlösung erhält man die Holzschwefelsäure als eine syrupartige, nicht krystallisirbare Masse, welche aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, einen sehr sauren Geschmack besitzt und die Zähne stark angreift. In der Wärme wird sie sehr leicht zersetzt; schon bei einer noch nicht ganz 100° erreichenden Temperatur

wird sie schwarz, und enthält dann freie Schwefelsäure, so dass sie durch Barytsalze gefällt wird. Ueber 100° wird sie unter starker Entwicklung von schwelliger Säure gänzlich zerstört. Sie giebt mit Baryt und Bleioxyd und überhaupt mit allen Basen leicht lösliche Salze, welche zu gummiartigen Massen eintrocknen, und bei der trockenen Destillation unter reichlicher Entwicklung von schwelliger Säure ein mit Kohle gemengtes schwefelsaures Salz zurücklassen.

Später hat Blondeau de Carolles<sup>1)</sup> über die Holzschwefelsäure eine Untersuchung ausgeführt, deren Resultate, im Nachstehenden zusammengestellt, jedoch nicht zuverlässig zu seyn scheinen. Er nimmt zunächst, in Folge einer mit Baumwolle, welche nach einander mit verdünnter Schwefelsäure, Kali, Wasser, Alkohol und Aether ausgezogen war, von ihm angestellten Analyse, an, dass die Pflanzenfaser gleich viel Atome von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, und folgert aus seinen Analysen der Holzschwefelsäure, dass ihre Zusammensetzung durch die Formel  $C_{18}H_{18}O_{18}$  auszudrücken sey. Die Holzschwefelsäure liess er durch Zusammenreiben von reiner Pflanzenfaser (also wahrscheinlich von auf angegebene Art behandelter Baumwolle) mit Schwefelsäure entstehen, worauf die gleichförmig gewordene Masse sogleich mit Wasser gemischt und mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt wurde. Die vom gebildeten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff von ihrem Bleigehalt befreit, durch Verdunsten concentrirt und dann mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gemischt, worin die Holzschwefelsäure, nach Blondeau de Carolles, unlöslich ist, wodurch sie also gefällt wird. Sie bildet, auf diese Weise dargestellt, eine syrupförmige, sehr saure zerfließliche Masse, in welcher sich jedoch als Spuren einer Krystallisation, nach einiger Zeit kleine weisse Punkte bilden. Beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Schwefelsäure und Dextrin; dasselbe geschieht, wenn ihre Lösung mit salpetersaurem Baryt oder basisch-essigsäurem Bleioxyd vermischt wird, wobei schwefelsaurer Baryt oder schwefelsaures Bleioxyd sich ausscheidet, und Dextrin gelöst bleibt. Ihre Salze sind sehr leicht veränderlich und werden zum Theil schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Bei der trockenen Destillation entwickeln sie als Zersetzungsproduct Essigschwefelsäure. Das Barytsalz, durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Verdunsten im Vacuo dargestellt, ist eine weisse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse, und nach der Formel  $C_{18}H_{20}O_{20}, 2SO_3 \cdot BaO$  zusammengesetzt. Das Kalksalz, auf entsprechende Art dargestellt, ist dem Barytsalz ähnlich, und besteht aus  $C_{18}H_{20}O_{20}, 2SO_3 \cdot CaO$ . Das Bleisalz, durch Auflösen von kohlensaurem Bleioxyd in Holzschwefelsäure dargestellt, bildet federartige Krystalle, oder durch Austrocknung eine amorphe, leichtlösliche Masse. Es hat die Zusammensetzung  $C_{18}H_{20}O_{20}, 2SO_3 \cdot PbO$ .

Lässt man die Schwefelsäure längere Zeit auf die Pflanzenfaser einwirken, so hat die entstandene Holzschwefelsäure nach Blondeau de Carolles eine andere Zusammensetzung, indem die Pflanzenfaser sich dabei in einfacher zusammengesetzte Verbindungen spaltet. Wird die Mischung von Pflanzenfaser mit Schwefelsäure 12 Stunden stehen gelassen und dann erst mit Wasser verdünnt, und hierauf mit kohlen-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 32. p. 427.

saurem Kalk gesättigt, so erhält man durch Filtriren eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit und aus derselben durch Verdunsten ein gelbliches Kalksalz (von Blondeau de Carolles zum Unterschiede von dem vorhergehenden, dessen Säure er mit a. Holzschwefelsäure bezeichnet, b. holzschwefelsaurer Kalk genannt), welches nach der Formel  $C_{10} H_{12} O_{12}, 2 SO_3 \cdot CaO$  zusammengesetzt ist. Wird die Mischung dagegen erst nach 24stündigem Stehen mit Wasser verdünnt und mit kohlen-saurem Kalk gesättigt, so hat das auf gleiche Art erhaltene Kalksalz (c. holzschwefelsaurer Kalk) die Zusammensetzung  $C_3 H_6 O_6, 2 SO_3 \cdot CaO$ . Schn.

### Holzspiritus s. Holzgeist.

Holztheer, *tar, goudron de bois, Pix liquida*, wird die dicke Flüssigkeit genannt, welche man bei der trockenen Destillation des Holzes erhält. Ueber die in diesem Gemenge enthaltenen Bestandtheile S. Bd. II. S. 560. Aufser der bisweilen bei der Verkohlung des Holzes in Meilern und namentlich bei der in Haufen stattfindenden Gewinnung von Holzessig und Holztheer (S. Art. Holzessig und Kohle), betreibt man an manchen Orten auch die Theergewinnung als Hauptfabrikation in sogenannten Pech- oder Theeröfen. Dieselben haben die Form eines oben durch einen Kegel geschlossenen Cylinders und sind mit einem Mantel von gleicher Gestalt umgeben, dessen Spitze aber offen ist. Der Zwischenraum zwischen Mantel und Ofen wird mit schlechtem Brennmaterial gefüllt; die Sohle des Ofens ist conisch nach der Mitte zu vertieft, von ihr führt ein enger gemauerter Kanal nach einer aufserhalb des Mantels angebrachten Grube und ist an seinem Ende mit einem abwärts gehenden Rohre versehen, welches in die in der Grube aufgestellten Fässer geleitet wird. Die Mündung des Kanals im Ofen ist mit einer gusseisernen Platte lose bedeckt, um das Einfallen von Kohle zu verhindern. Man füllt den Ofen von unten und oben mit möglichst harzreichen Holzabfällen, vermauert die Einsatzöffnungen und zündet das Brennmaterial zwischen Ofen und Mantel an. Die erste Einwirkung der Hitze bewirkt das Abfließen eines sauren Wassers gemengt mit ausgebratenem Terpentinöl und Harz; letztere schwimmen als gelbe weiche Masse oben auf und werden weifser Theer genannt. Bei weiter schreitender Wirkung der Hitze werden die Producte dunkler und zäher, zuletzt fast schwarz. Man gewinnt 10—12 Procent des Gewichtes des Holzes an Theer. Durch Destillation des weifsen Theers erhält man ein mit etwas brenzlichem Oel gemischtes, Kienöl genanntes, Terpentinöl, der Rückstand ist, wenn die Destillation nicht zu weit getrieben wird, weifses Pech. Destillirt man den schwarzen Theer mit Wasser, so bekommt man das Pechöl, ein Gemisch von Terpentinöl mit viel Brandöl und Brandharz, was durch Rectification farblos erhalten werden kann. Durch das Einkochen des Theers in eisernen Gefäfsen, wobei ein grofser Theil der flüssigen Oele verjagt wird, gewinnt man das schwarze oder Schiffspech.

Man gebraucht den Theer als Wagenschmiere, um Holz vor Luft und Feuchtigkeit zu schützen, zum Theeren der Schiffe, der Taue, des wasserdichten Seegeltuches, zum Trockenlegen feuchter Mauern etc., mit etwa seinem dreifachen Gewicht Ziegelmehl gemengt als Brunnenmacherkitt. Die flüssigeren durch einmalige Destillation zu erhaltenden Oele können vortheilhaft zur Leuchtgasfabrikation verwendet werden.

In Russland gewinnt man aus Birkenholz Theer, Deggut oder Doggert genannt, welcher sehr flüssig ist und zum Einschmieren des Juften-Leders verwendet wird. V.

Holzulminsäure s. Humus.

Holzanthogensäure s. Methyloxydsulfokohlensäure.

Holzzinn (*Wood-Tin*). Faseriger Zinnstein (s. d.) von Holzstructur und gewöhnlich auch Holzfarbe. Findet sich besonders im zinnsteinführenden Schuttlande (Zinnseifen) in Cornwall und Brasilien und scheint ursprünglich ein Gangerzeugniß zu seyn. Th. S.

Hombert's Phosphor nennt man ein Gemenge von Chlorcalcium mit Kalk, wie man es z. B. bei der Bereitung von Ammoniak aus Salmiak mit überschüssigem Kalkhydrat erhält, weil diese Substanz, geglüht und einige Zeit in einem verschlossenen Gefäße der Sonne ausgesetzt, die Eigenschaft erlangt, nachher im Dunkeln zu leuchten. V.

Hombert's Pyrophor. Diese Mischung von Kohle, Thonerde und Schwefelkalium erhält man durch Glühen eines Gemenges von 3 Th. Alaunpulver mit 1 Th. Mehl. Man bringt dasselbe in ein mit einem Kreidestöpsel verschlossenes Medicinglas, welches in einen Tiegel eingesetzt und mit Sand umschüttet wird, und glüht so lange, bis kein Rauch mehr entweicht und die Masse grau geworden ist.

Das Schwefelkalium bleibt hierbei in außerordentlich feiner Vertheilung, eben so wie die Kohle. Bei Berührung mit der Luft nimmt es rasch Sauerstoff auf unter starker, bis zum Entzünden der Kohle sich steigernder Wärmeentwicklung. Schwefelsaure Thonerde eben so wenig wie schwefelsaurer Baryt, wohl aber schwefelsaures Kali, mit Mehl oder Rufs geglüht, giebt einen ähnlichen Pyrophor. V.

Honig (*Honey, Miel*). Der Honig ist, wie bekannt, eine von den Bienen aus den Nectarien der Blumen gesammelte süße Substanz. Es ist keine bestimmte Art von Zucker, sondern ein Gemenge von einem dem Traubenzucker ähnlichen, festen und einem dem Zuckersyrup (Melasse) ähnlichen flüssigen Zucker, der außerdem ein eigenthümliches, zum Theil von den aromatischen Theilen der genossenen Pflanzensäfte abhängiges Aroma enthält. Im unreineren Zustande findet man darin Farbstoff, Wachs, eine Säure, Mannit und eine stickstoffhaltige Substanz.

Die Consistenz des Honigs ist so verschieden wie seine Farbe. Auf dem Berge Ida und auf Cuba z. B. erhält man flüssigen, klaren, fast farblosen Honig; der Narbonner und der auf dem Jura in der franz. Schweiz gewonnene ist ganz blassgelb und so fest, dass er sich in Klumpen, die nicht wieder zusammenfließen, aus den Gefäßen ausstechen lässt. Es hängt dies von dem verschiedenen Gehalt an flüssigem und festem Zucker ab. Gewöhnlich ist er stärker gefärbt und etwas weicher als letzterer. Den reinsten, sogenannten Jungfernhonig gewinnt man durch freiwilliges Ausfließenlassen aus den Waben an der Sonne. Durch Auspressen erhält man eine zweite, aber unreinere Sorte.

Für den medicinischen Gebrauch löst man den Honig in kaltem

Wasser, lässt absetzen, gießt das Helle ab, colirt oder filtrirt den Rest, kocht auf, schäumt ab und verdampft zu starker Syrupconsistenz. Das Präparat führt den Namen *Mel despumatum*; mit dem gleichen Volumen Essig versetzt, liefert es den sogenannten *Oxymel*. Verdünnt man Honig mit Wasser und lässt ihn gähren, so erhält man ein Getränk, dem Meth der alten Deutschen wahrscheinlich ähnlich oder gleich, welches in Russland und Polen häufig bereitet werden soll und von den Franzosen *Hydromel* genannt wird. Der Honig wird in der Bäckerei häufig zum Süßen verwendet, ferner dient er, nachdem man den in der Ukraine und Moldau gewonnenen sehr schönen Honig mehrere Wochen dem Frost in verschlossenen Gefäßen ausgesetzt hat, zur Versüßung des Danziger Liqueurs, des Maraschino von Zara und des Rosoglio.

Den festen Zucker des Honigs gewinnt man am leichtesten im reinen Zustande, wenn man möglichst festen und farblosen Honig in Alkohol vertheilt, der in der Kälte wenig von dem festen, aber leicht den flüssigen Zucker aufnimmt, auspresst, den Rückstand mehrmals mit kaltem Alkohol abwäscht, in heißem Wasser auflöst, mit Thierkohle kocht, filtrirt, abdampft und aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt, dem man zum vollständigen Entfärben etwas Knochenkohle zusetzt.

V.

**Honigstein** (*Mellite*) — so genannt wegen seiner honiggelben Farbe — ist ein aus wasserhaltiger, honigsteinsaurer Thonerde bestehendes Mineral, welches bisher nur zu Artern in Thüringen (hier aber in ziemlich beträchtlicher Menge) gefunden worden ist. Es wurde zuerst von Klaproth, später von Wöhler analysirt. Nach Wöhler's Analyse besteht es aus 41,4 Honigsteinsäure, 14,5 Thonerde und 44,1 Wasser, der Formel  $Al_2O_3 \cdot 3M + 15HO$  entsprechend. Hierbei ist die Zusammensetzung der Honigsteinsäure nach Liebig und Pelouze zu  $C_4H_4O_4$  angenommen. — Der Honigstein ist durchsichtig bis durchscheinend, fettglänzend, von honiggelber bis wachsgelber und hyacinthrother Farbe, wenig härter als Steinsalz. Specif. Gew. = 1,58—1,66. Er krystallisirt in quadratischen Oktaedern, welche einzeln in Braunkohle eingewachsen oder auf derselben aufgewachsen, mitunter auch zu Gruppen verbunden sind. — Bis zum Glühen erhitzt schwärzt er sich; durch ein oxydirendes Feuer brennt er sich weiß und hinterlässt reine Thonerde. Sowohl von starker Säure, als von Aetzkalilauge wird er vollständig aufgelöst.

Th. S.

### Honigsteinsäure s. Mellithsäure.

**Honigthau.** Man bezeichnet mit diesem Namen eine süße Flüssigkeit, die sich bisweilen auf den Blättern von Pflanzen vorfindet, dann wohl auch auf die unterliegenden Gegenstände abtröpfelt und dieselben befeuchtet.

Ihre Entstehung scheint von einer unverhältnismäßigen Bildung stickstofffreier Substanz im Vergleich zu der stickstoffhaltigen<sup>1)</sup> herzurühren. Während einer sehr langen Trockenheit beobachtete Langlois die Bildung des Honigthaus auf Lindenbäumen in so großer Menge, dass man von einem mäßigen Baume leicht mehrere Pfunde hätte sammeln

<sup>1)</sup> Liebig, *Agricultur-Chemie* S. 136, 6. Auflage.

können. Er enthielt vorzüglich Mannit und Traubenzucker. Die lange Trockenheit mag die Zuführung anorganischer basischer Bestandtheile aus dem Boden durch Mangel an Feuchtigkeit und zugleich die Aufnahme von Ammoniak aus der Atmosphäre durch Ausbleiben der feuchten ammoniakreichen Niederschläge vermindert und dadurch die übermäßige Zuckerbildung und Ausscheidung desselben bewirkt haben. Wären genug Stickstoff und anorganisch basische Körper zugeführt worden, so hätten sich alle aufgenommenen Bestandtheile, welche bei dem angegebenen Mangel Zucker bildeten und ausgeschieden wurden mit jenen, zu Theilen des pflanzlichen Organismus, Holz, Blättern u. s. w., vereinigt.

V.

#### Honigzucker s. Honig und Zucker.

**Hopeit** (von Brewster nach Prof. Hope in Edinburg so benannt) ist ein in den Galmeigruben am Altenberge bei Aix la Chapelle vorkommendes Mineral, von dessen Zusammensetzung bisher weiter nichts ermittelt ist, als dass es Zinkoxyd (kadmiumhaltig), Wasser und Borsäure oder Phosphorsäure enthält.

Th. S.

**Hopfenbitter.** Lupulin, auch Lupulit genannt. Jo es machte zuerst darauf aufmerksam, dass ein eigenthümliches gelbes, dem Samenstaub von *Lycopodium* ähnliches Pulver die Schuppen der weiblichen Kätzchen des Hopfens überziehe und nannte dies Lupulin. Genauere Untersuchungen dieses Pulvers, welches etwa 13 Procent der Kätzchen beträgt, wurden von Payen und Chevallier angestellt und später von ihnen mit Pelletan gemeinschaftlich wiederholt. Sie übertrugen den Namen Lupulin mit Recht auf den in dem gelben Staube enthaltenen bitteren Extractivstoff, das eigentliche Hopfenbitter.

Das gelbe Pulver enthält außer dem Hopfenbitter ein ätherisches Oel, ein rothgelbes Harz, Gerbsäure und Aepfelsäure, Gummi, eine fette Substanz und eine geringe Menge eines stickstoffhaltigen Körpers. Um aus dem Hopfenstaub das Hopfenbitter rein darzustellen, zieht man es mit Alkohol aus, setzt der Tinctur Wasser zu, destillirt den Alkohol ab und verdünnt den Rückstand mit noch mehr Wasser, wodurch fast die Hälfte des angewandten Hopfenstaubes an Harz ausgeschieden wird. Aus dem überstehenden Wasser fällt man durch Kalk die Gerb- und Aepfelsäure, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Aether, der noch etwas Harz aufnimmt, und löst alsdann das Hopfenbitter durch Alkohol auf, der die Salze zurücklässt. Beim Verdampfen scheidet sich der Lupulin schwach gelblich, undurchsichtig ab. Ist die Temperatur höher oder das Lösungsmittel Wasser, so scheidet es sich in braunen durchsichtigen Tropfen ab, die nach dem Erkalten eine spröde zerreibliche Masse bilden. Es ist in Alkohol leicht, in Wasser schwerer löslich; letzteres nimmt bei 100° nicht über 5 Proc. davon auf; die Lösung ist blassgelb. In Aether ist es unlöslich. Es ist geruchlos, nur wenn man es stark erhitzt, riecht es nach Hopfen, der Geschmack ist der bekannte bittere des Hopfens. Es hat weder saure noch basische Eigenschaften, weder Säuren noch Alkalien verbinden sich damit, und wirken im verdünnten Zustande eben so wenig wie die Lösungen der meisten Metallsalze darauf ein. Es enthält keinen Stickstoff und liefert bei trockener Destillation kein Ammoniak.

V.



**Hopfenharz.** Das aus dem Hopfenstaube auf die bei Hopfenbitter beschriebene Weise erhaltene Harz stellt, wenn es mit heißem Wasser, so lange als dieses noch etwas auflöst, ausgewaschen wird, eine rothgelbe durchsichtige Masse dar, die sich leicht pulvern lässt, schwach hopfenähnlich riecht, schwach aromatisch, lakritzenähnlich, und wenn es rein ist, gar nicht bitter schmeckt, und in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich ist. Es beträgt dem Gewichte nach etwa die Hälfte des Hopfenstaubes.

V.

**Hopfenöl.** Wenn die weiblichen Kätzchen des Hopfens oder der zwischen ihren Schuppen enthaltene gelbe Staub mit Wasser destillirt wird, so geht mit demselben ein ätherisches Oel und etwas essigsaures Ammoniak über. Das Oel ist die Ursache des aromatischen Geruches des Hopfens; es beträgt etwa 2 Proc. vom Hopfenstaub, ist farblos, ziemlich löslich in Wasser, und scheint schwefelhaltig zu seyn, da das zugleich überdestillirende Wasser Silber schwärzt. Es scheint sich leicht an der Luft zu verharzen.

V.

**Hordein.** Die Stärke der Gerstenkörner, aus Gerstenmehl durch Kneten mit Wasser und Absetzen dargestellt, hat nach Proust die Eigenschaft, beim Erwärmen mit säurehaltigem Wasser sich nicht vollständig aufzulösen, sondern eine gewisse Menge eines pulverigen Körpers ungelöst zu lassen. Diesen Körper hielt Proust für einen eigenthümlichen und nannte ihn Hordein; er nahm an, dass er sich beim Keimen der Gerste in Stärke verwandele. Er bildet ein gelbliches sägespäntartiges Pulver, welches, nach Proust, bei der trockenen Destillation kein Ammoniak giebt, also stickstofffrei zu seyn scheint. Nach Braconnot und Guibourt, welche die Versuche von Proust wiederholten, scheint dieser Körper eine gemengte Substanz zu seyn, welche keinen besonderen Namen, wohl aber eine nähere Untersuchung verdient.

Schn.

**Horn.** Die Hornsubstanz hat in ihren Eigenschaften große Ähnlichkeit mit der Epidermis und dem Epithelium. Sie besteht aus bündelförmig vereinigten Fäden, welche bei der Behandlung mit Kalilauge in regelmäßige Zellen zerfallen, die den Epidermiszellen nahe kommen. Die Hornsubstanz ist also keine einfache Materie, sondern besteht aus Formelementen. Mit Wasser gekocht wird das Horn weich, giebt aber keinen Leim ab, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff. Alkohol und Aether extrahiren daraus geringe Mengen Fett. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Horn langsam gelöst, Salpetersäure färbt es gelb (Xanthoproteinsäure). In verdünnter Kalilauge löst sich die Hornsubstanz bis auf wenig Flöckchen, die alkalische Lösung wird durch Essigsäure präcipitirt und das Niederschlag vom einem Ueberschuss derselben nicht wieder gelöst. Nur eine sehr geringe Menge eiweißartiger Materie wird daraus aufgenommen und lässt sich aus dem Filtrat durch Kaliumeisencyanür wieder niederschlagen.

Für die Hornsubstanz im Ganzen fand Scheerer <sup>1)</sup> bei der Untersuchung des Büffelhorns folgende Zusammensetzung:

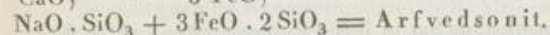
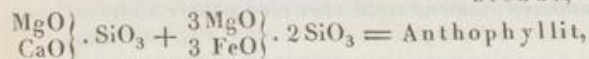
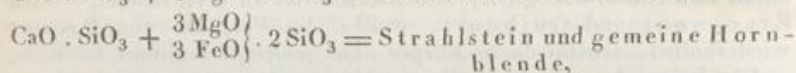
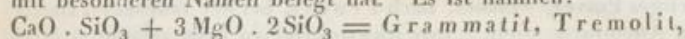
C 51,99 H 6,72 N 17,28 O + S 24,01.

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. und Pharm. Bd. 40. S. 56.

Tilanus gelangte zu übereinstimmenden Zahlen. Den Schwefelgehalt bestimmte derselbe zu 3,42 und 3,33 Proc. F.

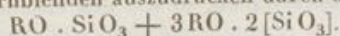
**Hornblei, Bleihornerz.** Findet sich als vulkanisches Sublimationsproduct am Krater des Vesuvs. Nach einer von Klaproth angestellten und von Berzelius später corrigirten Analyse besteht es aus 85,5 Bleioxyd, 14,0 Salzsäure und 6,0 Kohlensäure. Dies entspricht annähernd der Formel  $Pb\ Cl + PbO \cdot CO_2$ , welche 79,22 Bleioxyd, 12,93 Salzsäure und 7,85 Kohlensäure verlangt. — Theils vollkommen farblos und wasserhell, theils weiß und schmutzig weiß ins Gelbe, Grünliche und Braune. Von Kalkspathhärte und einem specif. Gew. = 6,06. Krystallisirt in tetragonalen Säulen. Bildet meist einen mehr oder weniger krystallinischen Ueberzug. — Dem Hornblei nahe verwandt ist der Cotumit (s. d.). Th. S.

**Hornblende (Amphibole).** Ein zu den Silikaten gehöriges Mineral, welches in verschiedenen Gesteinen der Ur- und Uebergangs-Formation eine wichtige Rolle spielt. Der Hornblendefels und Hornblendeschiefer bestehen fast nur aus Hornblende; im Diorit (Grünstein), Syenit, Hornblendegneus u. s. w. tritt die Hornblende als wesentlicher Gemengtheil auf. Ihre chemische Zusammensetzung wird, nach zahlreichen Analysen von v. Bonsdorf, Hisinger, Kudernatsch und Anderen, durch die allgemeine Formel  $RO \cdot SiO_3 + 3RO \cdot 2SiO_3$  ausgedrückt. Die verschiedene Beschaffenheit von RO bedingt Varietäten von mehr oder weniger abweichenden Eigenschaften, welche man mit besonderen Namen belegt hat. Es ist nämlich:



Die hier aufgestellten Formeln lassen sich mit vollkommener Schärfe nicht auf alle, sondern nur auf die thonerdefreien Hornblenden anwenden. Mehrfache analytische Untersuchungen haben nämlich gezeigt, dass manche Hornblenden thonerdehaltig sind, und dass die Mengen der darin auftretenden Thonerde sehr variiren. Dieselben gehen von einer Spur bis zu 14 Proc. und vielleicht noch darüber, was offenbar auf eine isomorphe Erstattung hindeutet. Nun finden sich aber in allen Hornblenden, außer der zuweilen darin vorhandenen Thonerde, nur Basen von der Form RO. Zwischen diesen und  $Al_2O_3$  kann wohl schwerlich ein solcher Austausch angenommen werden, um so weniger als die relative Menge von RO bei steigendem Thonerdegehalte nicht abnimmt. Letzteres ist dagegen hinsichtlich der Kieselerde der Fall; die thonerdereichsten Hornblenden enthalten beträchtlich weniger Kieselerde als die thonerdefreien. Dies brachte v. Bonsdorf zu der Ansicht, dass Kieselerde und Thonerde einander isomorph ersetzen können, und zwar dergestalt, dass 2 Atome Kieselerde durch 3 Atome Thonerde vertreten werden. Zu einem solchen Verhältniss führen die analytischen Resultate. Die v. Bonsdorf'sche Ansicht wurde jedoch wenig beachtet, indem man gegen sie einwarf, dass eine derartige isomorphe

Erstattung ohne Beispiel dastehe. Wiederholte Analysen thonerdehaltiger Hornblenden (und Augite) stellten es aber immer unzweifelhafter heraus, dass eine gewisse Isomorphie zwischen Kieselerde und Thonerde stattfinden müsse, und einige Mineralogen bequerten sich daher zu der Annahme, dass 1  $\text{SiO}_3$  durch 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  isomorph ersetzt werden könne. Allein die genaue Berechnung der Sauerstoff-Proportionen der uns bis jetzt zu Gebote stehenden Hornblende- (und Augit-) Analysen <sup>1)</sup> ergeben, dass das Verhältniss  $2\text{SiO}_3 : 3\text{Al}_2\text{O}_3$  der Wahrheit ungleich näher kommt, als das Verhältniss  $1\text{SiO}_3 : 1\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der v. B o n s d o r f'schen Ansicht dürfte daher die Anerkennung wohl nicht länger zu entziehen seyn, zumal sie jetzt durch analoge Facta unterstützt wird (s. Isomorphie, polymere). Mit Berücksichtigung dieser eigenthümlichen Erstattung der Kieselerde durch Thonerde ist die chemische Zusammensetzung der thonerdehaltigen Hornblenden auszudrücken durch die allgemeine Formel



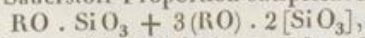
Die eckige Klammer, welche  $\text{SiO}_3$  des zweiten Gliedes einschließt, soll jene polymer-isomorphe Erstattung andeuten. — Es hat den Anschein, dass in einigen Hornblenden basisches Wasser auftritt, namentlich im Anthophyllit. Nach den Analysen von V o p e l i u s und von T h o m s o n sind die Bestandtheile des Anthophyllit

	v. Kongsberg:	v. Canada:
Kieselerde . . . . .	56,74	57,60
Thonerde . . . . .	—	3,20
Kalkerde . . . . .	—	3,55
Talkerde . . . . .	24,35	29,30
Eisenoxydul . . . . .	13,94	2,10
Manganoxydul . . . . .	2,38	—
Wasser . . . . .	1,67	3,55
	<hr/> 99,08	<hr/> 99,30

Hieraus ergeben sich folgende Sauerstoff-Proportionen:

	[ $\text{SiO}_3$ ]	(RO)
A. von Kongsberg . . . . .	29,5	13,8
A. von Canada . . . . .	30,4	13,9
im Mittel	29,95	13,85.

Diese mittlere Sauerstoff-Proportion entspricht sehr nahe der Formel



nach welcher das Sauerstoff-Verhältniss = 30 : 13,33 seyn sollte. — Die äußeren Charaktere der Hornblenden, besonders Farbe und specifisches Gewicht, sind durch die gedachte verschiedene Zusammensetzung bedeutenden Verschiedenheiten unterworfen. Der Grammatit ist weiß, der Strahlstein und einige gemeine Hornblenden sind grün, der Anthophyllit ist gelblich oder grünlich grau, auch bräunlich bis nelkenbraun gefärbt; die gewöhnlichste Farbe der gemeinen Hornblende ist schwarz. Das specif. Gew. variirt zwischen 2,93 und 3,4. — Die Krystallform der Hornblende ist monoklinometrisch. Zwei sehr deutliche, sich unter  $124^\circ$  schneidende Spaltungsflächen sind charakteristisch. — Man sehe ferner Uralit.

Th. S.

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. Bd. LXX. S. 545; über die chemische Constitution der Augite, Amphibole und verwandter Mineralien.

**Hornblendefels**, **Hornblendegestein**, heisst eine entweder nur aus Hornblende, oder aus dieser und eingemengtem Quarz bestehende Gebirgsart. **Hornblendeschiefer** ist ein schieferiges Hornblendegestein. Als gewöhnlichste accessorische Einmengungen treten Glimmer, Schwefelkies, Magneteisen und Granat auf. Hornblendefels und Hornblendeschiefer gehören zu den ältesten Gebirgsarten; ihre Genesis fällt mit der des Granites und Gneuses zusammen. Selten treten sie in ausgedehnten Partien, sondern gewöhnlich nur in Massen auf, welche dem Granite, Gneuse u. s. w. untergeordnet sind. *Th. S.*

**Hornfels** nennt **Freiesleben** ein inniges Gemenge von vorwaltendem gemeinen, splitterigen Quarz mit dichtem Feldspath; zuweilen mit etwas eingemengtem Turmalin, auch mit ausgeschiedenen Quarzkörnern und Feldspathkrystallen, so wie mit Glimmer und Hornblende. *Th. S.*

**Hornkohle** s. Kohle, thierische.

**Hornmetalle** Ein aus den Zeiten der älteren Chemie stammender Name für gewisse metallische Verbindungen, welche in ihrem Aeusseren eine hornähnliche Beschaffenheit besitzen. Es gilt dies besonders von dem geschmolzenen Silberchlorid und Bleichlorid, so wie von dem sublimirten Quecksilberchlorür. Alle diese Chlorverbindungen sind in dem gedachtem Zustande durchscheinend und von einem solchen Grade der Weichheit und Zähigkeit, dass sie sich mit dem Messer zu Spänen schaben und in Stücke schneiden lassen. Das geschmolzene Quecksilberchlorid nimmt überdies durch Einwirkung des Sonnenlichtes leicht eine schmutzige Färbung an, welche an die Farbe des Hornes erinnert. Die Namen **Hornsilber**, **Hornblei** und **Hornquecksilber** hat man ferner auf das natürlich vorkommende Silberchlorid, Bleichlorid und Quecksilberchlorür übertragen. — In geringerem Grade motivirt sind die Benennungen **Hornkobalt** und **Hornmangan**, womit man zwei Mineralien bezeichnet, von denen das erstere ein mit Kobaltoxyd gemengter Quarz (Hornstein) und das andere ein Gemenge von Manganspath und Zweidrittel-kieselsaurem Manganoxydul ist. *Th. S.*

**Hornsilber** s. Hornmetalle, Silberchlorid und Silber-Hornerz.

**Hornstein**. Ein derber, wenig glänzender bis matter, auf dem Bruche splittriger oder muschliger Quarz, gewöhnlich nur an den Kanten durchscheinend und von sehr verschiedener Färbung. Er steht dem Chalcedon und Feuerstein nahe und erhielt seinen Namen wegen seines zuweilen hornähnlichen Aussehens. Kieselerde durch Thonerde, Eisenoxyd und vielleicht noch andere Substanzen verunreinigt. — Sehr häufig tritt der Hornstein als Versteinerungsmasse von Holz auf; in gleichen bildet er mehrere Verdrängungs-Pseudomorphosen, besonders nach Flussspath und Kalkspath. Alles dieses beweist, dass er durchaus ein Product des nassen Weges ist. — Man fertigt Reibschalen und verschiedene andere Gegenstände daraus. *Th. S.*

**Hüttenrauch** s. arsenige Säure.

## Humboldtith s. Gehlenit.

**Humboldtith, Humboldtin, Eisen-Resin, Oxalit.** Dieses Mineral besteht, nach Rammelberg's Untersuchung, aus wasserhaltigem, oxalsaurem Eisenoxydul, entsprechend der Formel  $2(\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3\text{HO}$ . Es findet sich zu Groß-Almerode in Hessen und zu Koloseruk bei Bilin in Böhmen, an beiden Orten in einem Braunkohlenlager. Haarförmige Krystalle und faserig oder sehr feinkörnig krystallinische, zuweilen auch wohl dichte Massen, welche traubenförmig und plattenförmig auftreten, so wie als Beschlag und Anflug auf Braunkohle vorkommen. Strohgelb, licht graulichgelb bis ockergelb; fettglänzend bis matt. Härte, kaum die des Gypses erreichend. Specif. Gew. = 2,15.; undurchsichtig. — Der Name Humboldtith wurde außerdem von Levy einem Datolith (s. d.) beigelegt, welcher mit dem gewöhnlichen in krystallographischer Hinsicht nicht ganz übereinstimmen soll <sup>1)</sup>. Th. S.

**Humin, Huminsäure, Huminsalpetersäure, s. Humus.**

**Humopinsäure.** Zersetzungsproduct des Narcotins; von Wöhler<sup>2)</sup> entdeckt und analysirt. Formel der bei 120° getrockneten Säure:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$ .

## Zusammensetzung:

40 Aeq	Kohlenstoff . . .	3000,0	64,69
19 "	Wasserstoff . . .	237,5	5,12
14 "	Sauerstoff . . .	1400,0	30,19
		4637,5	100,00.

Die Humopinsäure bildet sich, wenn Narcotin auf etwa 220° erhitzt wird; es bläht sich dabei, unter Entwicklung von Ammoniak, stark auf und der Rückstand erstarrt zu einer blasigen Masse. Er wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, in Kali gelöst und durch Salzsäure die Humopinsäure gefällt. Sie scheidet sich als rothbrauner, gelatinöser Niederschlag ab, der zu einer dunkelbraunen amorphen Substanz zusammengetrocknet. Sie ist ganz unlöslich in Wasser, in Alkohol löst sie sich mit gelbrother Farbe und kann durch Wasser gefällt werden. Die Lösung in Kali hat eine tief safrangelbe Farbe, und beim Vermischen derselben mit Baryt- oder Bleisalzen entstehen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Das Barytsalz enthielt 18 Proc. Baryterde, die Formel  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$  fordert 17,47 Proc.

Längere Zeit mit Wasser gekocht verwandelt sich die Humopinsäure in eine schwarzbraune, in Alkohol und Alkalien fast unlösliche Substanz. Str.

**Humus.** Mit Humus oder Dammerde bezeichnet man ursprünglich die oberste pflanzentragende Schicht der Erde, ein Gemenge von verwitterten oder durch Anschwemmung zusammengehäuften unorganischen Massen mit den Producten der Fäulnis und Verwesung pflanzlicher und thierischer Theile (vergl. den Artikel Dammerde).

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. X. S. 335.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. L. 21.

Im engeren Sinne, und gegenwärtig häufiger, versteht man unter Humus blofs das braune oder schwarze Gemenge dieser Producte, welche im Boden mit den unorganischen Stoffen theils chemisch verbunden, theils gemengt sind. Aufser durch Fäulniss und Verwesung können aus manchen organischen Körpern auch noch auf andern Wegen Materien entstehen, welche diesen Producten im Ansehen und Verhalten ähnlich sind. Materien solcher Art hat man hauptsächlich erkannt in den braungefärbten Stoffen, welche entstehen, wenn Zucker und verschiedene andere Körper in der Wärme mit verdünnten Säuren behandelt werden; in den ähnlich beschaffenen Materien, welche in gleicher Art aus gewissen Stoffen durch den Einfluss eines Alkali entstehen, und bei deren Bildung oft der Sauerstoff der Luft einwirkt; ferner in den Absatzmaterien, welche beim Abdampfen der meisten Pflanzen-Extracte an der Luft erzeugt werden, deren Bildung jedoch eigentlich auch ein Verwesungsprocess zu seyn scheint; und endlich in gewissen Producten der unvollständigen Verbrennung, welche man namentlich aus dem Rufs ausgezogen und etwas näher untersucht hat. Diese auf verschiedene Art entstandenen Materien hat man zum Theil mit denselben Namen belegt, wie gewisse Bestandtheile des Humus, und dadurch eine Identität angedeutet, die meistens noch nicht erwiesen ist, wenn schon manche dieser Materien wirklich identische Stoffe seyn oder enthalten mögen. Für die Bearbeitung erscheint es am zweckmässigsten, sie als Körper, welche in ihren Eigenschaften eine gewisse generelle Uebereinstimmung zeigen, unter der Bezeichnung humusartige Stoffe in diesem Artikel zu vereinigen, mit Ausnahme jedoch des Extractabsatzes, hinsichtlich dessen auf Bd. II pag. 1090 verwiesen wird, so wie des Ruffes, dessen Beschaffenheit in dem Artikel Rufs abzuhandeln ist.

1) Humusartige Stoffe, gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Rohrzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sich färbt und in einen braunen, in der sauren Flüssigkeit fast unlöslichen Körper übergeht. Die hierbei stattfindende Zersetzung wurde zuerst von Boullay und Malaguti studirt. Letzterer fand, dass die stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, diese Zersetzung am schnellsten bewirken, und dass z. B. mit einer Mischung von einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser, worin man den Zucker auflöst und die dann gekocht wird, in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des braunen Körpers erhalten werden kann; dass indess auch schwächere Säuren, wie die stärkeren organischen Säuren und selbst arsenige Säure, den Zucker in den braunen Körper umzuwandeln im Stande sind. Die angewandte Säure scheint hierbei keine chemische Wirkung auszuüben, sondern blofs durch sogenannte Katalyse zu wirken, wenigstens wird sie nachher im freien Zustande und in unverminderter Menge in der Flüssigkeit angetroffen. Der braune Körper entsteht unabhängig von dem Zutritt der Luft; wenn aber die Luft hinzutreten kann, so bildet sich ausserdem noch Ameisensäure, aber, nach Malaguti, nur als secundäres Product aus dem Sauerstoff der Luft und einem Theil der braunen Materie. Letztere, welche durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser bis zur Entfernung der anhängenden Säure rein erhalten wird, ist, nach Malaguti, ein Gemenge von zwei Stoffen, von denen der eine die Natur

einer Säure hat und *Ulminsäure* genannt wurde, das andere dagegen indifferent ist und den Namen *Ulmin* erhielt<sup>1)</sup>. Beide stimmen in der Farbe überein, aber ersterer nimmt bei der Abscheidung aus der Flüssigkeit die Form kleiner glänzender Schuppen an, während letzterer als pulverige Masse ausgeschieden wird. Behandelt man das Gemenge von beiden mit einer schwachen Kalilauge, so wird die Ulminsäure aufgelöst und kann dann durch eine Säure als brauner flockiger Niederschlag aus der Flüssigkeit gefällt werden. Sie reagirt schwach sauer und verliert durch längeres Kochen mit Wasser die Löslichkeit in Alkalien, indem sie in *Ulmin* übergeht. Darnach scheint es wahrscheinlich, dass direct aus dem Zucker nur Ulminsäure entsteht, und dass diese erst durch die Wärme zum Theil in *Ulmin* übergeht, womit auch die Angabe übereinstimmt, dass die Menge der Ulminsäure um so größer ist, je weniger hoch bei der Behandlung des Zuckers mit der Säure die Temperatur gesteigert wurde.

Die nächstfolgende und ausführlichste Untersuchung dieser Körper, durch welche die Angaben *Malaguti's* zum Theil berichtigt wurden, verdankt man *Mulder*<sup>2)</sup>. Als Hauptresultat dieser Untersuchung stellt sich heraus, dass der Zucker bei der Behandlung mit Säuren allem Anschein nach gleichzeitig zwei verschiedenen Umwandlungsprocessen unterliegt. Der eine derselben besteht darin, dass der Rohrzucker zunächst die Elemente des Wassers aufnimmt und dadurch in unkrystallisirbaren (Frucht-?) Zucker übergeht, und dass dieser dann in Wasser und Glucinsäure zerfällt, welche letztere, wenn die Luft Zutritt hat, durch den Sauerstoff derselben zum Theil in Apoglucinsäure übergeführt wird, die der Flüssigkeit eine braune Farbe ertheilt (siehe d. Art. *Glucinsäure*). Bei dem zweiten Umwandlungsprocess zerfällt der Zucker in *Ulminmaterie* (*Ulmin* und *Ulminsäure*), Wasser und Ameisensäure, indem diese, nach *Mulder*, nicht auf Kosten der Luft, sondern aus den Bestandtheilen des Zuckers selbst gebildet wird. Wird, nach *Mulder*, die Zusammensetzung der *Ulminmaterie* =  $C_{40} H_{16} O_{14}$  angenommen, so können 7 At. Rohrzucker ( $C_{12} H_{11} O_{11}$ ) sich hierbei umsetzen in 2 At. *Ulmin*substanz, 2 At. Ameisensäure und 43 At. Wasser. Uebrigens wird der Rohrzucker hierbei wahrscheinlich auch erst in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Der Zersetzung in Glucinsäure und Wasser unterliegt immer der größere Theil des Zuckers, und es hängt namentlich von der angewandten Temperatur ab, ob die zweite Zersetzungsweise sich auch mehr oder weniger geltend macht. Je stärker die Mischung erwärmt wird, desto reichlicher bildet sich die *Ulminmaterie*, und beim Kochen der Flüssigkeit wird daher die Menge derselben am größten. Außerdem begünstigt der Zutritt der Luft die Bildung derselben, was sich freilich mit der angenommenen Bildungsweise nicht vereinigen lässt; in einer flachen offenen Schale bildet sie sich reichlicher und bei niedrigerer Temperatur, als in einem enghalsigen Kolben. Durch Kochen der Mischung im luftleeren Raume, wobei die Flüssigkeit 15 Stunden lang bei 74 — 76° kochte, gelang es *Mulder*, sogar ihre Bildung so

<sup>1)</sup> Aus der Rinde der Ulmen wird während des Sommers häufig eine schleimige Materie ausgesondert, aus welcher durch Einwirkung der Luft ein brauner abatzähnlicher Körper erzeugt wird. Diesen Schleim nannte man ursprünglich *Ulmin*, welche Benennung später auf die Absatzmaterien und dann auf andere ähnliche braune Stoffe überging.

<sup>2)</sup> *Annalen der Chem. und Pharm.* Bd. 36. S. 243.

gut wie ganz zu vermeiden, während eine gleiche Mischung an der Luft, derselben Temperatur ausgesetzt, nach einiger Zeit Ulminmaterie absetzte. Aus einem anderen Versuch, in welchem Mulder die Mischung in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, also bei 100°, kochen ließ, und wobei sowohl Ulminkörper als Ameisensäure entstanden, ergibt sich indess, dass bei höherer Temperatur die Ulminsubstanz unabhängig vom Luftzutritt entstehe und also wenigstens für diesen Fall die gegebene Erklärung die richtige seyn kann. Ein anderer Umstand, welcher auf die relative Menge der Zersetzungsproducte Einfluss hat, ist die Concentration der Säure. Eine stärkere Säure begünstigt die Bildung des Ulmins, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, die etwa mit dem Verhältniss von 1 — 1½ Theilen Schwefelsäure auf 15 Theile Wasser (für 5 Theile Zucker) zusammenfällt. Eine schwächere Säure liefert beträchtlich weniger Ulmin, eine stärkere dagegen nicht verhältnissmässig mehr, und lange fortgesetztes Kochen (mit Ersatz des verdampften Wassers) hat überhaupt mehr Einfluss auf die Vermehrung desselben, wie die Concentration der Säure. Bei dem angegebenen Verhältniss bilden sich von 100 Theilen Zucker im Mittel etwa 18 Theile trockene Ulminsubstanz.

Die durch die Wirkung der Säure auf den Zucker zunächst gebildeten Ulminkörper erleiden, nach Mulder, wenn die Luft zutreten kann, eine weitere Veränderung; durch den Sauerstoff der Luft wird ein Theil ihres Wasserstoffgehalts in Wasser verwandelt und ausgeschieden, und sie gehen dadurch in zwei neue Körper, Humin und Huminsäure, über, denen die Zusammensetzung  $C_{40}H_{15}O_{15}$  zukommt. Beide haben eine schwarze oder schwarzbraune Farbe, während die Ulminkörper rein braun sind. Zu ihrer Entstehung ist, ausser dem Zutritt der Luft, erforderlich, dass die Flüssigkeit ziemlich stark, wenigstens bis über 80°, erhitzt wird, und dass sie ziemlich viel Säure enthält. Mulder scheint indess auch anzunehmen, dass bei Anwendung stärkerer Säure (worüber nichts Näheres angegeben ist) die Huminkörper direct aus dem Zucker entstehen können.

Die aus dem Zucker durch Säure gebildeten Ulminmaterien werden, nach Mulder, durch Behandlung mit Kalilösung von einander getrennt. Das hierbei ungelöst bleibende Ulmin wird zur Entfernung eines Rückhalts von Kali mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, worauf es ein kastanienbraunes Pulver bildet. Die Ulminsäure wird aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällt und erscheint dann als braune gallertähnliche Masse, die sich in einer Flüssigkeit, welche freie Säure oder schwefelsaures Kali enthält, nicht auflöst, von reinem Wasser dagegen gelöst wird. Auch die rohe Ulminmaterie fängt, sobald durch das Waschen die freie Säure entfernt ist, an sich in dem Waschwasser aufzulösen. Durch starkes Austrocknen verliert die gefällte Ulminsäure zum Theil ihre Löslichkeit in Alkalien, indem sie in Ulmin übergeht; dasselbe geschieht vollständiger durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure. Andererseits scheint es, dass durch Alkalien nicht blofs die schon vorhandene Ulminsäure gelöst, sondern auch aus dem Ulmin Ulminsäure erzeugt wird, denn eine Ulminsubstanz, aus welcher verdünntes Alkali nichts mehr aufnimmt, wird von concentrirterem noch zum Theil als Ulminsäure aufgelöst. Beide Körper, das Ulmin und die Ulminsäure, halten sowohl das Wasser, wie einen Theil der Ameisensäure hartnäckig zurück, und müssen daher für die Analyse



bei hoher Temperatur getrocknet werden. In dem Zustande, wie sie sich aus der Zuckerlösung abscheiden, und bei 165° getrocknet, haben sie, nach Mulder, beide die Zusammensetzung  $C_{40}H_{10}O_{14}$ , welche Formel als empirischer Ausdruck mit Mulder's Analysen ziemlich gut übereinstimmt. Das durch Alkali von der Ulminsäure befreite und bei 140° getrocknete Ulmin hat dieselbe Zusammensetzung, die aus ihrer Lösung in Alkali gefällt, und bei 195° getrocknete Ulminsäure besteht dagegen aus  $C_{40}H_{14}O_{12}$ , wornach bei der Verbindung mit Alkali 2 At. Wasser oder die Elemente desselben austreten, ohne nachher von der Ulminsäure, wenn sie frei wird, wieder aufgenommen zu werden. Es fragt sich indess, ob nicht das Ulmin oder die noch nicht mit einer Basis verbunden gewesene Ulminsäure bei 195° auch noch Wasser verloren haben würde, und ob bei dieser Temperatur nicht auch schon eine partielle Zersetzung eintritt. In ihrer Verbindung mit Basen hat die Ulminsäure, nach Mulder, ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12}$ . Zur Bestimmung derselben diente die Analyse des ulminsauren Kalis, des ulminsauren Ammoniaks und des ulminsauren Silberoxyd-Ammoniaks. Ersteres, dessen Bereitung nicht näher angegeben ist, besteht aus  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot KO$ . Das Ammoniaksalz, durch Auflösen der Ulminsäure in Ammoniak und Verdampfen zur Trockne dargestellt und bei 140° getrocknet, hat die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot NH_4O$ ; bei höherer Temperatur verliert es Ammoniak. Das Ammoniak-Silbersalz, durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 140° aus  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot NH_4O + C_{40}H_{14}O_{12} \cdot AgO$  besteht. Die Analyse der aus dem Ammoniaksalz gefällten Blei- und Barytverbindung gab dagegen mit der angenommenen Formel nicht übereinstimmende Resultate. Jedenfalls scheint sich aus den Analysen Mulder's zu ergeben, dass die Ulminsäure 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass ihr Gehalt an Wasserstoff im Verhältniss zum Sauerstoff größer ist, als dem Verhältniss, worin diese beiden Elemente Wasser bilden, entspricht.

Die Annahmen, welche Mulder hinsichtlich der Existenz und Zusammensetzung der Huminmaterien macht, stützen sich auf folgende Versuche: eine Mischung von 4 Th. Zucker, 1 Th. concentrirter Salzsäure und 10 Th. Wasser wurde an der Luft gekocht, bis das Ausgeschiedene eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte, dann dasselbe abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak behandelt. Dieses löste einen Theil mit dunkler, fast schwarzer Farbe auf, während ein anderer Theil zurückblieb, welcher bei der Analyse nahezu die Zusammensetzung des Ulmins zeigte. Die Ammoniaklösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand analysirt; aus den dabei gefundenen Zahlen entwickelt Mulder die Formel  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_4O$ , und nimmt an, dass dieser Körper huminsaures Ammoniak und die mit Basen verbundene Huminsäure nach der Formel  $C_{40}H_{12}O_{12}$  zusammengesetzt sey. Ein Theil dieser Ammoniakverbindung wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag, huminsaures Silberoxyd, enthielt kein Ammoniak und zeigte sich, bei 100° getrocknet, nach der Formel  $C_{40}H_{13}O_{13} \cdot AgO$  oder  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot AgO + 3HO$  zusammengesetzt. Die aus dem Zucker durch Salzsäure gebildete Substanz hält er demnach für ein Gemenge von Ulmin und Huminsäure. In einem anderen Versuche, wo 5 Th. Zucker mit 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Was-

ser gekocht wurden, bildete sich eine Materie, deren in Alkalien löslicher Theil die Zusammensetzung der Ulminsäure besafs, während der in Alkali unlösliche schwarz gefärbte Antheil bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel  $C_{40}H_{15}O_{15}$  sich nähern, wonach Mulder ihn als Humin ansieht, und demselben diese Zusammensetzung beilegt. Diese Versuche sind die einzigen, welche den im Betreff der Huminsubstanzen von Mulder gemachten Annahmen zur Begründung dienen. Es scheint indess, dass sie durch dieselben nicht hinlänglich begründet sind, insofern die analysirte Materie, statt ein bestimmter ungemengter Körper, offenbar eben so gut Gemenge von Ulmin oder Ulminsäure mit einem daraus entstandenen, dunkler gefärbten Zersetzungsproduct seyn, und ein solches Gemenge bei der Analyse auch Zahlen geben konnte, die mit irgend einer Formel mehr oder weniger übereinstimmen. Um die Zusammensetzung der Huminmaterien sicherer zu bestimmen, erscheint es wenigstens als unerlässlich, Producte von verschiedenen Bereitungen zu analysiren und dabei eine übereinstimmende Zusammensetzung derselben nachzuweisen, so wie auch dieselben nochmals mit verdünnter Säure an der Luft zu kochen, und zu zeigen, dass sie dabei nicht weiter verändert werden, sondern eine constante Zusammensetzung annehmen. Dass letzteres, wenigstens bei Anwendung stärkerer Säure, nicht der Fall ist, hat Mulder selbst gefunden; durch Behandeln mit einer stärkeren Säure, z. B. durch Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure, verwandeln sich die Huminsubstanzen nach ihm unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung von Ameisensäure in eine ganz schwarze Materie, die in Alkali theils löslich, theils unlöslich ist. Diese Materie enthält mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff wie die Huminsubstanz, bei ziemlich unverändertem oder vielleicht etwas vergrößertem Wasserstoffgehalte. In demselben Sinne werden die Huminstoffe verändert durch Kochen mit concentrirter Kalilauge, ohne dass dazu der Luftzutritt nothwendig ist; es bildet sich dann auch eine schwarze Substanz von ähnlicher Zusammensetzung, die von dem Alkali gelöst und daraus durch Säure gefällt wird.

Gleich dem Zucker werden auch andere ihm in der Zusammensetzung ähnliche Körper, wie Gummi, Stärke etc., beim Kochen mit verdünnter Säure allmählig in humusartige Stoffe verwandelt, deren Bildung indess wahrscheinlich immer die Umwandlung in Zucker vorausgeht.

Dieselben Ulmin- und Humin-Materien, wie aus Zucker, bilden sich nach Mulder auch, wenn man Protein oder einen der sogenannten Proteinkörper, z. B. Eiweiß, mit Salzsäure behandelt. Das Protein, für welches Mulder die Formel  $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$  annimmt, zersetzt sich dabei nach ihm unter Zutritt von 2 At. Sauerstoff aus der Luft zunächst in Chlorammonium und in Ulmin und Ulminsäure, welche dann weiterhin in Humin und Huminsäure übergehen.

2) Humusartige Stoffe, gebildet durch Behandlung organischer Stoffe mit Alkalien. Eine große Anzahl sehr verschiedenartiger organischer Körper, z. B. die Gallussäure, die Cetrarsäure u. A., besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit freiem Alkali sich in braune Materien zu verwandeln, die sich mit dem Alkali verbinden und bei deren Bildung gewöhnlich der Sauerstoff der Luft wesentlich mitwirkend ist. Die so entstandenen Materien sind zum Theil wenig oder gar nicht näher untersucht, und es wird in Betreff ihrer auf die Körper, aus denen sie entstehen, verwiesen. Zucker, Gummi, Stärke

und andere Stoffe von ähnlicher Zusammensetzung erleiden, nach Malaguti, durch Kochen mit einer Alkalilösung dieselbe Veränderung wie durch Säuren; es bildet sich ein brauner, der Huminsäure ähnlicher Körper, und wenn die Luft Zutritt hat, entsteht zugleich Ameisensäure. Am leichtesten erleidet diese Veränderung der Traubenzucker, dessen braunes Zersetzungsproduct den Namen Melasinsäure erhalten hat (s. d. Art. und d. Art. Glucinsäure) Pflanzenfaser, z. B. Sägespäne, wird durch concentrirte Alkalilösung in ähnlicher Weise verändert, jedoch sehr langsam, und das Alkali zersetzt dabei zunächst die incrustirende Materie. Beim Erhitzen der Holzfaser mit geschmolzenem Kalihydrat entstehen, nach Peligot<sup>1)</sup>, Ameisensäure und weiterhin unter Entwicklung von Wasserstoffgas Oxalsäure; zugleich bildet sich ein brauner Körper, der auch Ulminsäure und Huminsäure genannt worden ist, und welcher, wenn die Einwirkung so lange fortgesetzt wurde, bis ein Theil von ihm unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Oxalsäure wieder zerstört ist, nach Peligot, 72,5 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 22,5 Sauerstoff enthält.

3) Humusartige Stoffe, entstanden durch Fäulnis und Verwesung organischer Körper. Wurzeln, Blätter, Holz und alle Theile abgestorbener Pflanzen verlieren, wenn sie gewissen, einer solchen Veränderung günstigen Einflüssen ausgesetzt sind, allmählig ihre Structur und ihren Zusammenhang und verwandeln sich in eine zerreibliche, erdige, mehr oder weniger dunkelbraun gefärbte Masse. Thierische Stoffe, denselben Einflüssen ausgesetzt, lassen, nachdem die erste, gewöhnlich von der Entwicklung übelriechender Producte begleitete Periode ihrer Fäulnis beendet ist, meist eine ähnliche Masse als Rückstand. Die so gebildete Masse nennt man im Allgemeinen Moder, oder wenn sie in der obersten Erdschicht durch Zerstörung theils der dem Erdboden verbliebenen Pflanzenreste, theils der ihm zugeführten Düngstoffe gebildet ist, Humus. Die Einflüsse, welche diese Veränderung der organischen Stoffe bedingen, sind im Allgemeinen dieselben, wie die, welche überhaupt den Eintritt der Fäulnis vermitteln, also vorzüglich Gegenwart von Wasser und einer gewissen Menge Luft, und ein gewisser weder zu hoher noch zu niedriger Wärmegrad. Die verschiedenen organischen Stoffe erleiden diese Veränderung ungleich rasch; die in Wasser löslichen erleiden sie rascher wie die unlöslichen, und Stoffe wie die Harze, die Fette und andere von ähnlicher Beschaffenheit widerstehen ihr zum Theil sehr lange, so dass sie oft mehr oder weniger unverändert dem Humus beigemischt sind und durch Alkohol oder Aether daraus ausgezogen werden können. Ausserdem hängt der Grad der Zersetzbarkeit hauptsächlich von der Zusammensetzung ab; sie zersetzen sich im Allgemeinen um so rascher, je complexer ihre Zusammensetzung ist, d. h. je gröfser die Anzahl sowohl der Elemente, welche sie enthalten, wie der Atome, die von diesen Elementen in die Verbindung eingehen. Die stickstoffhaltigen Materien, welche meist auch Schwefel oder Phosphor, oder beide enthalten, unterliegen daher dieser Veränderung am schnellsten; hat sie einmal mit diesen begonnen, so ergreift sie auch die stickstofffreien Körper und die Zersetzung derselben schreitet nun weit rascher fort, als wenn sie für sich den dieselbe begünstigenden Umständen ausgesetzt

<sup>1)</sup> Journ. l. prakt. Chem. Bd. 18, S. 188.

werden. Deshalb fault z. B. Holz leichter, wenn es noch seine zum Theil stickstoffhaltigen Saftbestandtheile enthält, als wenn ihm diese zuvor durch Extraction entzogen wurden. Die Zersetzung der Stoffe von mehr complexer Zusammensetzung scheint also den einfacher zusammengesetzten gewissermaßen den Impuls zur Zersetzung zu geben, und ist für den Beginn derselben, wenn nicht nothwendige Bedingung, doch jedenfalls sehr förderlich. Ist die Zersetzung einmal eingetreten, so üben die in Zersetzung begriffenen Materien überhaupt denselben Einfluss auf die noch nicht zersetzten aus; ist z. B. ein Stück Holz an einer Stelle in Fäulniss gerathen, so ergreift diese auch leichter als sonst die übrigen noch gesunden Theile, und selbst anderes Holz, welches sich in der Nähe befindet, wird, wenn die Umstände im Uebrigen es begünstigen, davon angesteckt. Vielleicht hängt mit diesen räthselhaften Erscheinungen die von Saussure entdeckte Thatsache zusammen, dass der Humus das Vermögen besitzt, aus einem Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas diese Gasarten zu verdichten und zur Wasserbildung zu veranlassen (vergl. den Artikel Fäulniss und Gährung).

Die Bildung des Humus aus den organischen Körpern erfolgt durch einen chemischen Process, der zwar im Einzelnen noch sehr wenig bekannt ist, welchem aber allem Anscheine nach die Einrichtung der Natur zu Grunde liegt, dass alles Organische zuletzt in unorganische Verbindungen, also hauptsächlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, zerfallen muss, um in diesen wieder neuen Generationen lebender Wesen das Material für ihre Entstehung und Ausbildung zu liefern. In diese Verbindungen zerfallen die organischen Körper nicht auf einmal, sondern, indem gewisse Mengen ihrer Elemente austreten, entstehen aus ihnen zunächst neue organische Stoffe, die wahrscheinlich vermöge ihrer einfacheren oder jedenfalls anders beschaffenen Zusammensetzung den vorhandenen zersetzenden Einflüssen einen größeren Widerstand leisten; indem diese sich weiter und vielleicht in anderer Art wie die ursprünglichen Körper zersetzen, können aus ihnen wieder andere entstehen, und so kann vielleicht ein organischer Stoff, bevor er ganz in unorganische Producte zerfällt, eine Reihe von Zwischenproducten bilden, in denen die Elemente in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen vereinigt sind. Ein solches Zwischenproduct, welches sich in seiner Weise beständig zersetzt und verändert, ist auch der Humus. Der bis zu seiner Bildung stattfindende Vorgang ist nicht näher ermittelt, und kann bei verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Umständen sehr verschieden seyn; der Hauptsache nach aber besteht er darin, dass die einzelnen Elemente ihren gegenseitigen Verwandtschaften und ihrem Streben, einfachere Verbindungen zu bilden, folgen, und dass Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so wie Phosphor und Schwefel, indem sie mehr zur Bildung gasförmiger Verbindungen geneigt sind, zunächst und in verhältnissmäßig größerer Menge entweichen wie der Kohlenstoff, so dass ein an Kohlenstoff relativ reicheres Product zurückbleibt. Hat die Luft bei dieser Veränderung nur beschränkten Zutritt, in welchem Falle man sie vorzugsweise Fäulniss nennt, so verbinden sich die austretenden Elemente nur unter einander oder mit den Bestandtheilen des Wassers, und bilden theils unorganische Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Ammoniak, theils Stoffe, die

noch, nach dem System der organischen Natur zusammengesetzt sind, wie Ameisensäure, Essigsäure (z. B. in Torfmooren) und die noch ganz unbekanntem gasförmigen Materien, welche im Verein mit Schwefel- und Phosphorwasserstoff in der Nähe der faulenden Körper oft einen so widerwärtigen Geruch verbreiten, und die dann durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft allmählig in unorganische Stoffe zerfallen. Kann dagegen die Luft zu allen Theilen der in Zersetzung begriffenen Materie hinzutreten, in welchem Fall man die Zersetzung eine Verwesung nennt, so findet weniger die Bildung wasserstoffreicher und riechender Producte Statt, obgleich sie, namentlich bei den Stoffen von complexer Zusammensetzung, dennoch im Anfange nicht ganz beseitigt ist; es tritt in diesem Fall gewissermaßen eine langsame Verbrennung ein, der Sauerstoff der Luft wird in großer Menge absorbiert, und der austretende Wasserstoff und Kohlenstoff verbinden sich theils mit ihm, theils mit dem Sauerstoff der verwesenden Materie selbst, ganz oder größtentheils zu Wasser und Kohlensäure. Der Stickstoff verwandelt sich auch hier in Ammoniak, welches theils in Verbindung mit Kohlensäure von Wasser aufgelöst oder in Gasform in die Luft geführt wird, theils mit gebildetem säureartigen Humus oder mit den Säuren der vorhandenen unorganischen Salze oder mit aus dem Phosphor und Schwefel entstandener Phosphor- und Schwefelsäure sich verbindet, oder auch, wenn kohlen saure Alkalien oder Erden zugegen sind, zur Bildung salpetersaurer Salze Veranlassung giebt. Enthielt die verwesende Substanz organische Stoffe in Verbindung mit unorganischen Basen, so werden dieselben ebenfalls zerstört und die Basen verwandeln sich theils in kohlen saure Salze, theils gehen sie mit den Humusstoffen Verbindungen ein, die sich ihrerseits weiter zersetzen. Durch vorhandene basische Stoffe wird die Zerstörung der organischen Materie beschleunigt, was sich durch eine Art von prädisponirender Verwandtschaft, indem solche Stoffe erst mit dem Humus und dann mit der Kohlensäure sich zu verbinden streben, einigermaßen erklären lässt. Hierauf scheint die Wirksamkeit von Kalk, Asche etc., wenn man diese auf die Felder trägt, zum Theil zu beruhen. Sind verschiedene Theile der in Zersetzung begriffenen Substanz dem Luftzutritt in verschiedenem Maße ausgesetzt, so kann gleichzeitig in gewissen Theilen die Fäulniss, in anderen die Verwesung vorherrschen. Bei der Bildung und Veränderung des Humus in gewöhnlichem bearbeiteten Boden, bildet wohl immer die Verwesung den vorherrschenden Process; die Auflockerung des Bodens durch Bearbeitung dient dazu, diese Verwesung, also das Zerfallen in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zu befördern, und bildet dadurch, abgesehen von anderen günstigen Wirkungen, eins der wirksamsten Mittel, die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhöhen, insofern jene drei Stoffe von der Pflanze aufgenommen und zur Bildung ihrer Bestandtheile verwendet werden. Bei der Zerstörung der Pflanzenstoffe an sumpfigen oder beständig von Wasser bedeckten Stellen ist dagegen die Zersetzung vorherrschend eine Fäulniss. Als flüchtiges Product entweicht dabei u. a. Sumpfgas und der Rückstand bildet einen braunen oder durch erdige Beimengungen anders gefärbten Schlamm, der sich oft durch die Eigenschaft auszeichnet, auf die Haut einen gewissen Reiz auszuüben und die Bildung eines Ausschlags zu bewirken, weshalb er an manchen Orten zu sogenannten Schlammbädern benutzt wird. Hierher gehörende und zum Theil zugleich durch andere Einwirkungen veränderte Producte

sind auch der Torf, die Braunkohle und die Steinkohle, hinsichtlich deren im Uebrigen auf die betreffenden Artikel verwiesen wird.

Da die Stoffe, welche der Humusbildung unterliegen, von sehr gemengter und mannigfacher Beschaffenheit sind und verschiedene organische Stoffe wahrscheinlich auch verschiedene Producte geben; da ferner die verschiedenen Stoffe ungleich rasch verändert werden, und demnach die weiter in der Zersetzung vorgeschrittenen Producte des einen mit den erst weniger oder noch gar nicht veränderten Resten des anderen sich mischen, so scheint es auf den ersten Blick, dass der Humus ein Gemenge vieler verschiedener Stoffe seyn muss. Bei näherer Betrachtung ergibt sich indess, dass seine Zusammensetzung vielleicht einfacher ist, als es hiernach den Anschein hat. Die Stoffe, welche die Hauptmasse aller Pflanzentheile bilden, wie Cellulose, Gummi, Stärke, Zucker u. a., sind einander in der Zusammensetzung sehr ähnlich; sie enthalten sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers, und können also gewissermassen als Verbindungen von Kohlenstoff mit mehr oder weniger Wasser angesehen werden. Es bedarf also bei ihnen nur der Aufnahme oder des Austretens von Wasser, um in einander überzugehen und dann durch einen gleichen Process bei ihrer Umwandlung in Humus ein und dasselbe Product zu geben. Ein ähnliches Verhältniss findet bei den allgemein verbreiteten stickstoffhaltigen Körpern des Pflanzen- und Thierreichs, den sogenannten Proteinstoffen, wie Casein, Fibrin etc., Statt; auch sie können wegen der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung leicht in einander übergehen und bei der Humusbildung durch einen gleichen Vorgang dasselbe Product zurücklassen. Gleiches gilt vielleicht noch von anderen Körpergruppen, kurz, es erscheint nicht unmöglich, dass aus den so sehr verschiedenen organischen Materien, nachdem sie die ersten Stadien der Zersetzung in abweichender Art durchlaufen haben, Körper gebildet werden, die einander in der Zusammensetzung mehr und mehr ähnlich sind, und das demnach aus einer Gruppe ursprünglich verschiedener Stoffe bei der Humusbildung ein und dasselbe Product entstehen kann. Die aus verschiedenen Körpergruppen entstandenen Materien können auch vielleicht bei ihrer weiteren Zersetzung sich in der Zusammensetzung mehr und mehr nähern und so als Endresultat ein gemeinschaftliches Product liefern, welches dann der weiteren Veränderung unterliegt. Nach dieser Ansicht, welche indess eine bloße Hypothese ist, würde die Art der Zersetzung in demselben Maasse gleichförmiger werden, als die Veränderung weiter fortschreitet. Die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht gründet sich theils auf die schon angeführte Voraussetzung, dass bei der Fäulnis und Verwesung die zurückbleibenden Elemente sich in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen verbinden, dass also in dem Maasse, als die Zersetzung fortschreitet, eine immer gröfsere Anzahl von Verbindungsarten und Verbindungsverhältnissen ausgeschlossen wird, theils auf den Umstand, dass aus so sehr verschiedenen Körpern und durch verschiedene zersetzende Ursachen Stoffe gebildet werden, die unter einander und mit den Humusstoffen die gröfste Aehnlichkeit haben, und die eben deshalb sich immer zu bilden scheinen, weil sie in ihrer Zusammensetzung eine grofse Stabilität besitzen und deshalb zersetzenden Wirkungen besser als andere Stoffe widerstehen können. Soll auch damit nicht behauptet werden, dass alle diese Materien identisch sind, so ist es doch gut, im

Auge zu behalten, dass ihrer Aehnlichkeit und ihrer häufigen Bildung eine allgemeine Ursache zu Grunde zu liegen scheint.

Wird auf die Einzelheiten bei der Vermoderung nicht weiter eingegangen, sondern blofs gefragt, in welchem Sinne sich dabei die Zusammensetzung des Ganzen verändert, so kann diese Frage einigermaßen nach Versuchen beantwortet werden. In faul gewordenem Eichenholz, welches aus dem Innern eines hohlen Eichenstammes genommen worden war und eine dunkelbraune Farbe besafs, fanden Will und Meyer 56,21 Proc. Kohlenstoff und 4,86 Proc. Wasserstoff. Ein anderes Stück von lichtbrauner Farbe enthielt 53,56 Proc. Kohlenstoff und 5,16 Proc. Wasserstoff. Aus diesen Analysen, verglichen mit denen des unveränderten Holzes (s. d. Art. Holz), ergibt sich, dass bei der Vermoderung des Holzes der Kohlenstoffgehalt relativ gröfser wird, der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff dagegen abnimmt, und zwar letzterer in weit gröfserem Verhältniss als ersterer. Andererseits fand Saussure, dass vermoderndes Holz, eben so wie Humus, aus der Luft Sauerstoffgas absorbiert und ein dem Volumen desselben gleiches Volum Kohlensäure entwickelt. Hieraus scheint zu folgen, dass der Vorgang wesentlich darin besteht, dass ein Theil des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff der Luft Kohlensäure bildet, und dass zugleich Antheile von Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und als solches austreten, ferner, da der procentische Kohlenstoffgehalt gröfser wird, dass der letztere Vorgang den ersteren überwiegt. Wahrscheinlicher ist indess, in Rücksicht auf die gröfsere Verbrennlichkeit des Wasserstoffs, die Annahme, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet, und dass der Sauerstoff der gebildeten Kohlensäure aus dem Holze herkommt. Dies erfordert freilich, wenn die Beobachtung von Saussure richtig ist, die weitere Annahme, dass für je 1 At. gebildeter Kohlensäure 2 Aeq. Wasserstoff oxydirt werden, woraus, wenn nicht etwa eine Aufnahme und Zersetzung von Wasser mit zu Hülfe genommen wird, folgen würde, dass der vermodernde Körper immer ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff und immer reicher an Kohlenstoff werde, und zuletzt eine gewisse Menge Kohlenstoff als Rückstand lasse. So einfach und im Verlaufe der Zersetzung sich gleichbleibend ist indess der Vorgang wohl nicht, und man darf bis auf weitere Versuche annehmen, dass das von Saussure gefundene Resultat mehr ein zufälliges war, und dass es zwar für gewisse Perioden der Zersetzung, aber nicht für alle Geltung hat. Mit dem Resultat der Mulder'schen Versuche, nach welchem beim Uebergang des Ulmins in die Huminkörper gar keine Kohlensäure gebildet, sondern nur Wasserstoff oxydirt und dem Rest ausserdem noch Sauerstoff hinzugefügt wird, steht es jedenfalls ganz im Widerspruch.

Um von einem in der Vermoderung weit vorgeschrittenen Körper und seiner Zusammensetzung ein allgemeines Bild zu geben, mag eine von Braconnot ausgeführte Untersuchung von Getreide, welches, vielleicht Jahrhunderte lang, in einem durch Erde verschütteten feuchten Gewölbe gelegen hatte und zufällig wieder aufgefunden wurde, hier eine Stelle finden. Die Körner hatten zwar ihre Gestalt und den Glanz der Oberhaut beibehalten, aber sie waren schwarz und zerfielen bei dem geringsten Druck zu einem schwarzen Pulver. Beim Behandeln mit heifsem Wasser gaben sie eine gelbe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen eine braungelbe Masse zurückliess, welche aus salpetersaurer Kalkerde und salpetersaurem Kali, etwas Chlorkalium und Chlornatrium

und einer geringen Menge organischer Materie bestand. Aus den mit Wasser ausgezogenen Körnern wurde durch Alkohol eine Spur einer braungelben Substanz aufgelöst, die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückblieb und eine wachsähnliche Consistenz hatte. Die Körner wurden darauf mit einer schwachen Kalilösung erwärmt und das darin Lösliche vollständig ausgezogen; die Lösung war schwarzbraun und gab mit Säuren einen eben so gefärbten Niederschlag. Die mit Alkali behandelten Körner wurden nun mit Salzsäure ausgezogen, welche Kalkerde, Eisenoxyd und phosphorsaure Kalkerde daraus auflöste, und dann aufs Neue mit Kali behandelt, welches wieder eine große Quantität der schwarzbraunen Materie daraus auflöste, welche demnach in den Körnern mit den Basen verbunden gewesen war. Nach allen diesen Behandlungen blieb endlich eine schwarze, der Kohle ähnliche, unlösliche Materie als Rückstand, deren Gewicht 30 Procent von dem der Körner betrug.

Es bleibt nun übrig, den Humus, wie er in der Acker- oder Damm-erde enthalten ist, einer speciellen Betrachtung zu unterwerfen. Dabei handelt es sich jedoch nur darum, die Ergebnisse, welche die bisherigen Untersuchungen darüber geliefert haben, zusammenzustellen, und es ist dabei im Voraus zu bemerken, dass die Kenntniss des Humus noch sehr mangelhaft ist. Unter den älteren Untersuchungen über den Humus sind die von Saussure, Sprengel und Berzelius die wichtigsten; in neuerer Zeit haben vorzüglich Mulder und Hermann sich mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Nach den Versuchen der ersteren Chemiker besteht die Hauptmasse des Humus aus einem säureartigen und einem indifferenten Körper, von denen der erstere *Huminsäure*, der letztere *Humin* genannt wurde. Das Humin geht durch den Einfluss von Salzbasen zum Theil in Huminsäure über, und vielleicht ist dieselbe überhaupt auf diese Weise aus dem Humin entstanden. Ein Theil des Humins ist jedoch in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich und hat eine dunkle, fast schwarze Farbe; er wurde mit dem Namen *Humuskohle* belegt. Neben diesen Stoffen, die schon von Saussure und Sprengel unterschieden und untersucht wurden, fand Berzelius noch zwei andere, denen er, weil er sie auch in gewissen Quellwässern gefunden hatte, die Namen *Quellsäure* und *Quellsatzsäure* gab. Die hauptsächlichsten Angaben über diese Körper sollen, aus Berzelius' Lehrbuch der Chemie IV. Aufl. Bd. 8. entlehnt, hier wieder gegeben werden.

*Huminsäure, Humin und Huminkohle.* Extrahirt man Damm-erde mit Wasser, so löst dieses neben den löslichen Salzen des Bodens Quellsäure und eine gewisse Menge Humin oder Huminsäure daraus auf. Die Lösung ist gelb und liefert durch Verdunsten im Wasserbade ein gelbes Extract, das sog. *Humusextract*, welches beim Behandeln mit wenigem Wasser sich nicht klar wieder auflöst, sondern einen braunen absatzähnlichen Stoff ungelöst lässt. Dieser Stoff besteht hauptsächlich aus *Quellsatzsäure*, welche beim Verdunsten der Lösung durch den Sauerstoff der Luft aus der Quellsäure gebildet wird. Das Extract liefert bei der trockenen Destillation unter den Producten Ammoniak, was Berzelius von einem Stickstoffgehalt der Quellsäure und Quellsatzsäure ableitet, und seine Lösung im Wasser reagirt sauer. Wird die mit Wasser ausgelaugte Erde mit einer verdünnten Alkalilösung behandelt, so färbt diese sich braun und löst eine gewisse Menge Hu-



minsäure auf; der größte Theil derselben ist jedoch in der Erde meistens mit Kalkerde und anderen Basen verbunden und kann durch das Alkali erst ausgezogen werden, nachdem diese Basen zuvor durch Behandlung mit Salzsäure von der Huminsäure getrennt und aufgelöst wurden. Das Alkali löst außer der Huminsäure auch Quellsäure und Quellsatzsäure auf, diese bleiben indess, nach Mulder, wenn die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt wird, in der sauren Flüssigkeit gelöst, während die Huminsäure dadurch gefällt wird. Die ausgeschiedene Huminsäure bildet einen gelatinösen Niederschlag, welcher beim Trocknen stark zusammenschrumpft, und dunkelbraune, fast schwarz gefärbte, auf dem Bruch glasartig glänzende Klumpen bildet. Sie hat einen säuerlich zusammenziehenden Geschmack und reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, was nicht von einem Gehalt an der zur Fällung angewandten Säure herrührt. Bei unvollständiger Fällung durch Säure enthält der Niederschlag dagegen eine gewisse Menge Alkali. Die frisch gefällte Huminsäure ist im Wasser, welches freie Säure enthält, unlöslich, so dass nach der Fällung die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint; sobald aber beim Auswaschen die freie Säure entfernt ist, fängt sie an sich zu lösen, und reines Wasser kann bis zu  $\frac{2}{3}$  Proc. seines Gewichts von ihr auflösen. Die Lösung ist gelb-braun, und die Huminsäure wird durch freie Säure, jedoch nicht durch Kohlensäure, daraus wieder ausgeschieden. Nach dem vollständigen Austrocknen hat sie jedoch diese Löslichkeit in Wasser verloren. Von Alkohol wird die Huminsäure schwer und unvollständig aufgelöst. Die Auflösung röthet Lackmus, was der ungelöste Theil nicht thut, obschon er in Alkali löslich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Huminsäure mit schwarzer Farbe gelöst und unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Von Salpetersäure wird sie unter Bildung von Stickoxyd- und Kohlensäuregas gelöst; die Lösung enthält Oxalsäure und sogenannten künstlichen Gerbstoff. Bei der trockenen Destillation wird sie mit Zurücklassung metallisch glänzender Kohle und Bildung der gewöhnlichen Zersetzungsproducte zerstört.

Mit den Alkalien bildet die Huminsäure lösliche Verbindungen, welche, wenn man das Alkali mit einem Ueberschuss von Huminsäure in Berührung bringt, vollkommen neutral erhalten werden können. Von den kohlen-sauren Alkalien wird die Huminsäure nicht immer gelöst; wenn es aber geschieht, so verwandelt sich das Alkali halb in huminsaures und halb in doppelt-kohlen-saures Salz, welches letztere beim Kochen zersetzt wird, und bei Ueberschuss an Huminsäure ganz in huminsaures Salz verwandelt werden kann. Beim Verdunsten bleibt das huminsäure Alkali als eine schwarze glänzende, leicht zerreibliche, schwach bitter schmeckende Masse zurück. Wird eine Auflösung von Huminsäure in überschüssigem Kali der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und nach einiger Zeit ist das Alkali zum Theil kohlen-sauer geworden. Die Verbindung der Huminsäure mit den alkalis-chen Erden sind braune Niederschläge, welche beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit einer Auflösung des Erdsalzes gefällt werden. Sie sind in feuchtem Zustande in geringem Grade in Wasser löslich, verlieren aber diese Löslichkeit durch Austrocknen. Das Barytsalz wird, nach Sprengel's Versuchen, von 5200, das Kalksalz von 2000, und das Talkerdesalz von 160 Thl. kalten und von etwas weniger heißen Wassers aufgelöst. An der Luft werden sie verändert, wobei die Basis

sich zum Theil in kohlsaures Salz verwandelt. Die Thonerdeverbindung, durch Fällung aus Alaun erhalten, ist ein Niederschlag, welcher in 4200 Thl. Wasser löslich ist und auch von kaustischen und kohlsauren Alkalien, selbst von Ammoniak, in großer Menge gelöst wird. Eisenoxydsalze geben in huminsaurem Alkali einen starken Niederschlag, auflöslich in 2300 Thl. Wasser und leicht löslich in kaustischen und kohlsauren Alkalien. In der Auflösung von huminsaurem Eisenoxyd wird, nach Sprengel, das Eisen durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff oder Gerbsäure nicht eher angezeigt, als bis es durch eine Säure frei gemacht ist. Das Blei- und Kupfersalz sind beide in Alkalien löslich, und aus der Lösung des ersteren soll durch Schwefelwasserstoff das Blei nicht gefällt werden.

Nach Berzelius hat die Huminsubstanz, so wie sie im Boden vorkommt, keine saure Reaction, sondern ist ein ganz neutraler Körper: die saure Reaction erlangt sie erst, wenn sie mit einer Basis verbunden und durch eine Säure wieder davon abgeschieden wird, wobei sie in Huminsäure übergeht. Die in freiem Zustande im Boden enthaltene Huminmaterie scheint überhaupt das auszumachen, was Berzelius Humin nennt, wonach bloß der mit Basen verbundene Antheil als Huminsäure betrachtet würde. Was man Humuskohle nannte, ist eine schwarze oder schwarzbraune Substanz, welche, gemengt mit Sand, Thon und anderen Gemengtheilen der Erde, nach dem vollständigen Ausziehen derselben mit Salzsäure und Alkali ungelöst bleibt. Sie ist in allen Flüssigkeiten unlöslich, wird aber, nach Saussure, durch längere Einwirkung der Luft und des Wassers, wobei Kohlensäure erzeugt wird, in Alkali löslich, aus welchem sie dann durch Säure als Huminsäure gefällt wird. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Zunder, ohne eine Flamme zu geben.

Quellsäure (Humusquellsäure, *acidum crenicum*) und Quellsatzsäure (Apokrensäure, *acidum apocrenicum*). Diese Körper wurde von Berzelius zuerst bei der Untersuchung des Wassers der Porla-Mineralquelle in Ostgothland aufgefunden, welchem Umstand sie ihren Namen verdanken. Sie scheinen allgemeine und sehr verbreitete Zeretzungsproducte organischer Stoffe zu seyn. Außer im Humus und im faulen Holz, so wie in manchen Wässern, finden sie sich, nach Berzelius, hauptsächlich in dem aus mehreren eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in natürlichen Ockerarten und Sumpferzen, in Gestalt eines basischen Eisensalzes. In Verbindung mit Kieselsäure sind sie im Bergmehl und Polirschiefer enthalten, wo sie wahrscheinlich durch Fäulniß der Thierchen, aus deren zurückgebliebenen Panzern diese Stoffe hauptsächlich bestehen, entstanden sind. Zu ihrer Darstellung bedient man sich am besten einer dieser Materien. Der zerriebene Ocker oder das Sumpferz wird zu diesem Zweck mit einer Lösung von kaustischem Kali gekocht, bis das Ungelöste, welches immer einen Theil der Säuren zurückhält, ein flockiges Ansehen wie Eisenoxydhydrat angenommen hat. Aus dem Bergmehl oder Polirschiefer werden die Säuren dagegen mit Ammoniak ausgezogen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, um etwa mit aufgelöste Kieselsäure abzuscheiden. Die filtrirte Kali- oder Ammoniak-Lösung wird dann mit Essigsäure übersättigt, so dass sie deutlich sauer reagirt, und hierauf mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Dadurch wird die Quellsatzsäure in

Verbindung mit Kupferoxyd als brauner Niederschlag gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd, welches grün ist, in der freien Säure gelöst bleibt. Ist der Niederschlag nicht rein braun, sondern grünlich, so muss zu diesem Zweck noch mehr Säure zu der Flüssigkeit hinzugefügt werden. Das quellsaure Kupferoxyd wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Waschwasser aber nicht mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, weil der Niederschlag sich in demselben in geringer Menge auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Sättigung der Säure mit kohlensaurem Ammoniak vermischt, welches auch in geringem Ueberschuss hinzugefügt werden kann, und dann mit überschüssigem essigsäurem Kupferoxyd gelinde, z. B. bis 50°, erwärmt, wodurch das quellsaure Kupferoxyd als graugrüner Niederschlag abgeschieden wird. Die Flüssigkeit nimmt dabei, wenn alle Quellsäure ausgeschieden ist, eine rein blaue Farbe an; ist sie noch grün gefärbt, so muss, um den Rest der Quellsäure auszuscheiden, das Erwärmen fortgesetzt oder noch kohlensaures Ammoniak hinzugefügt werden. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann die Mischung in eine zu verschließende Flasche gegossen und in derselben 24 Stunden oder so lange stehen gelassen, bis das Schwefelkupfer sich abgesetzt hat, weil ohne diese Vorsicht die Flüssigkeit sich nicht klar filtriren lässt. Die nun filtrirte gelbe Flüssigkeit wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, wobei eine dunkelgelbe gesprungene Masse zurückbleibt, die neben Quellsäure noch quellsaure Salze von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul enthält, welche wahrscheinlich mit dem Kupfersalz gefällt wurden. Diese werden abgeschieden, indem man die Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher nur die Quellsäure nebst einer Spur quellsaurer Talkerde daraus auflöst. Die Alkohollösung wird, da sie sich an der Luft rasch dunkel färbt, im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, und diese Lösung portionenweise mit essigsäurem Bleioxyd vermischt, so lange der dadurch entstehende Niederschlag nach dem Umschütteln noch braun erscheint. Dieser Niederschlag wird gebildet durch einen Antheil Quellsäure, womit die Quellsäure noch verunreinigt ist und die sich zum Theil während der Behandlung gebildet hat. Sobald auf Zusatz von essigsäurem Bleioxyd kein brauner Niederschlag mehr gebildet wird, sondern der entstehende Niederschlag sich entweder ganz wieder auflöst oder nur eine schwache grüngelbe Farbe zeigt, wird die Flüssigkeit filtrirt und dann die Quellsäure durch basisch essigsäures Bleioxyd daraus niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wird endlich wieder mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte fast farblose Flüssigkeit im luftleeren Raum verdunstet, wobei möglichst reine Quellsäure zurückbleibt. Sie erscheint in diesem Zustande als eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren blaugelbe Masse, welche nicht krystallisiren kann, und durch Austrocknen hart, rissig und undurchsichtig wird. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen schwach sauren Geschmack, und Lackmuspapier wird von ihr stark geröthet. Von Wasser und von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst; beim Verdunsten an der Luft färbt sich diese Lösung, namentlich die in Alkohol, dunkel, durch Bildung von Quellsäure. In höherer Temperatur wird die Quellsäure zersetzt, wobei eine blasig aufgetriebene schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt und brenzliche Producte entweichen, welche mit Kali Am-

moniak entwickeln, wonach Berzelius annimmt, dass die Quellsäure unter ihren Bestandtheilen Stickstoff enthält.

In Berührung mit Salzbasen verändert sich die Quellsäure mit ähnlicher Schnelligkeit wie die Gerbsäure, und verwandelt sich dabei unter Mitwirkung der Luft in Quellsatzsäure. Vermischt man z. B. ihre schon etwas gefärbte Lösung mit Alkali, so färbt sie sich augenblicklich dunkler, und durch Verdunsten dieser Mischung an der Luft erhält man einen schwarzbraunen Rückstand. Daher werden auch die quellsauren Salze, obschon in reinem Zustande farblos, selbst beim Austrocknen im luftverdünnten Raum mehr oder weniger gelblich erhalten. Die gebildete Quellsatzsäure kann durch Kohle nicht entfernt werden, aber durch die Digestion mit frisch gefälltem Thonerdehydrat lässt sie sich niederschlagen, so dass die Flüssigkeit blassgelb wird, und wenn das Salz neutral war, wird dabei keine Thonerde aufgelöst. Die quellsauren Salze sind übrigens, wie die Säure, sämmtlich amorph und nicht krystallisirbar. Das Kali- und Natronsatz sind leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, und bleiben beim Verdunsten im leeren Raum als gelbe, gesprungene, neutral reagirende Massen zurück. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer und lässt an der Luft eine braune extractähnliche Masse zurück, die Lackmus röthet, aber noch viel Ammoniak enthält. Das Barytsatz ist sehr schwer löslich und entsteht durch doppelte Zersetzung als blassgelber Niederschlag. Das Kalksatz scheidet sich in blassgelben Flocken aus, wenn eine Auflösung von quellsaurem Alkali mit Chlorcalcium vermischt wird; bei Zusatz des ersteren zu dem letzteren entsteht dagegen kein Niederschlag. Es ist weniger schwer löslich wie das Barytsatz. Mit mehr Säure bildet es ein leichtlösliches saures, und durch Behandlung mit Kalkwasser verwandelt es sich in ein unlösliches gelbes basisches Salz. Das Talkerdesatz ist leicht löslich und den quellsauren Alkalien ähnlich. Das Thonerdesatz entsteht als unlösliche gelbe Masse, wenn feuchtes Thonerdehydrat mit Quellsäure digerirt wird. Mit mehr Säure entsteht ein lösliches saures Salz, welches durch Ammoniak nicht gefällt wird, sondern damit ein Doppelsatz bildet, welches nach dem Verdunsten zurückbleibt und sich im Wasser wieder klar auflöst. Das Eisenoxydsatz ist löslich und existirt im neutralen und sauren Zustande. Metallisches Eisen wird von der Quellsäure langsam aufgelöst, aber nur bis zur Bildung des sauren Salzes. Das Eisenoxydsatz entsteht als rothgrauer, nach dem Trocknen schmutzig-weißer Niederschlag, wenn neutrales Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd mit Quellsäure vermischt wird, wobei seine Bildung indess oft einige Minuten dauert. Mit quellsaurem Alkali entsteht er sogleich. Er löst sich in Ammoniak vollständig auf. Das Bleisatz entsteht durch Fälln aus essigsaurem Bleioxyd, als weißer, nach dem Trocknen graugelber Niederschlag, welcher in geringer Menge in Wasser, mehr in Essigsäure und freier Quellsäure löslich ist, mit welcher es ein saures gummiähnliches Salz bildet. Das Kupfersatz erhält man aus essigsaurem Kupferoxyd und Quellsäure als graugrünen Niederschlag, welcher in Essigsäure und überschüssiger Quellsäure löslich ist, und erst in gelinder Wärme vollständig gefällt wird. Aus seiner Lösung in Essigsäure wird beim Verdunsten eine rothe Masse von Kupferoxydul oder einer Kupferoxydul-Verbindung ausgeschieden. Mit mehr Quellsäure giebt es ein lösliches saures Salz, welches mit Al-

kalien und Erden leicht Doppelsalze bildet. Das Silbersalz entsteht nach einiger Zeit als weißgrauer Niederschlag in einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd und Quellsäure. Der Niederschlag wird allmählig kupferfarben, aber nicht schwarz. Quellsaures Alkali, mit einer geringeren Menge von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt keinen Niederschlag, indem ein lösliches Doppelsalz entsteht. Beim Stehen wird diese Mischung nicht weinroth, wie es mit dem Porlawasser, wenn es mit dem Silbersalz vermischt wurde, der Fall ist, aber beim Stehen überzieht sich die Innenseite des Glases mit einer purpurrothen Haut.

Um die Quellsatzsäure zu erhalten, wird der braune Niederschlag, welcher in der mit Essigsäure angesäuerten Kali- oder Ammoniaklösung durch essigsäures Kupferoxyd hervorgebracht wurde, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Filtriren dieser Mischung zeigt sich dieselbe Schwierigkeit, wie bei der Quellsäure, weshalb man auch hier das Schwefelmetall vorher sich absetzen lassen muss. Die hierauf filtrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun, und lässt beim Verdunsten die Quellsatzsäure als eine schwarz-braune, gesprungene, leicht vom Glase lösbare Masse zurück. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol in der Wärme kann sie von etwa beigemengten Salzen befreit werden. Der Alkohol löst hierbei einen Theil der Säure leichter auf wie den andern, welcher jedoch in mehr Alkohol und in der Wärme auch allmählig gelöst wird. Das zuerst vom Alkohol Gelöste wird nach dem Verdunsten desselben von Wasser ziemlich leicht aufgelöst; diese Lösung ist braun, röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend. Der später gelöste Antheil dagegen ist im Wasser wenig löslich, erweicht darin, und hat einen schwächeren Geschmack, reagirt jedoch auch sauer. Aus beiden Lösungen wird durch Salzsäure ein brauner nicht gelatinöser Niederschlag gefällt, von dem jedoch ein Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch durch andere Säuren (jedoch nicht durch Essigsäure) und durch Salmiak wird die Quellsatzsäure daraus abgetrennt.

Dieses ungleiche Verhalten, welches einen gemengten Körper anzudeuten scheint, zeigt sich auch bei der Darstellung der Quellsatzsäure aus der Kupferverbindung. Mit dem Schwefelkupfer bleibt dabei nämlich auf dem Filter eine Portion Quellsatzsäure zurück, welche im Wasser weniger löslich ist als die andere. Diese kann aus dem Schwefelkupfer durch eine Auflösung von essigsäurem Kali ausgezogen werden, welche dabei eine dunkle Farbe annimmt, und beim Verdunsten ein Gemenge von essigsäurem und quellsatzsaurem Kali zurücklässt, aus welchem ersteres durch Behandlung mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht entfernt werden kann. Aus dem hierbei zurückbleibenden quellsatzsaurem Kali kann dann die Säure durch Salzsäure ausgeschieden werden. Die so erhaltene Quellsatzsäure stimmt mit dem Antheil, welcher von Alkohol weniger leicht gelöst wird, wesentlich überein. Verbindet man sie mit Kali zu einem Salz, und digerirt die Lösung desselben mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, so färbt dieses sich dunkelbraun und schlägt die Quellsatzsäure nieder; die überstehende Flüssigkeit wird dadurch farblos, giebt aber dann mit essigsäurem Kupferoxyd einen Niederschlag, welcher quellsaures Kupferoxyd ist, jedoch nur in geringer Menge. Die in Wasser und Alkohol leichter lösliche Modification giebt dagegen auf dieselbe Art eine Flüssigkeit, welche gelb ist, und worin durch essigsäu-

res Kupferoxyd ein weit größerer Gehalt an Quellsäure angezeigt wird. Berzelius hält es hiernach für wahrscheinlich, dass der bei der Zersetzung der Quellsäure an der Luft aus derselben gebildete Körper sich mit mehr oder weniger Quellsäure nach Art einer gepaarten Säure verbinde, und dass die beobachteten Verschiedenheiten darin ihren Grund haben.

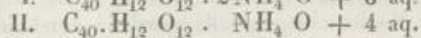
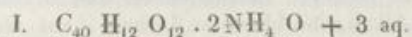
Die Salze der Quellsatzsäure sind schwarzbraun und im Allgemeinen schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen der Quellsäure. Wie diese, treibt die Quellsatzsäure die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, und wird deshalb von essigsaurem Alkali aufgelöst, wobei Essigsäure frei wird, die beim Abdampfen entweicht. Das Kali- und Natronsalz werden am besten auf diese Art, und indem man den Ueberschuss von essigsaurem Alkali durch Alkohol auszieht, rein erhalten, sie bilden schwarze, rissige, leicht zerreibliche Massen, die sich in Wasser mit schwarz-brauner Farbe auflösen. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer, bleibt aber dabei im Wasser löslich. Im trockenen Zustande bei 100° verliert es aber noch mehr Ammoniak, und löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser. Die Erden geben mit quellsatzsaurem Alkali schwarzbraune Niederschläge, welche beim Waschen allmählig mit gelber Farbe gelöst werden. Mit mehr Basis bilden sie unlösliche Salze, und quellsatzsaures Alkali kann durch Kalkhydrat ätzend gemacht werden. Durch Thonerdehydrat wird die Quellsatzsäure aus allen ihren Lösungen vollständig herausgefällt. Die entstehende Verbindung ist dunkelbraun und enthält auch eine gewisse Menge Alkali. Sie wird durch Alkalien und Säuren sehr schwer zersetzt. Das Eisenoxydsalz ist braun und setzt an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. Das Eisenoxydsalz ist ein schwarzer flockiger Niederschlag, und entsteht aus Quellsatzsäure im freien oder gebundenen Zustande durch Fällung mit neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Es wird von Ammoniak mit schwarzer Farbe gelöst. Mit den übrigen Metalloxyden bildet die Quellsatzsäure unlösliche oder wenig lösliche braune Verbindungen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure haben, nach Berzelius, große Aehnlichkeit mit den Materien, welche entstehen, wenn man aus Holzkohle oder Humus durch Behandlung mit Salpetersäure sogenannten künstlichen Gerbstoff darstellt, und diesen dann mit einem Alkali behandelt. Dabei zerfällt er in eine gelbe, indifferente, in Wasser lösliche Substanz und in zwei Säuren, die in ihrer Zusammensetzung Stickstoff enthalten, und der Quellsäure und Quellsatzsäure in vielen Reactionen höchst ähnlich sind, in anderen jedoch davon abweichen, so dass ihre Identität mit denselben noch zweifelhaft ist. In Betreff des Näheren über diesen Körper wird auf den Artikel Gerbstoff, künstlicher, und auf Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 8. pag. 69 und 413 verwiesen.

Nachdem die Thatsachen, welche durch die älteren Versuche über die Bestandtheile des Humus ermittelt wurden, angeführt worden sind, sollen nun die Resultate der von Mulder<sup>1)</sup> darüber angestellten Untersuchungen hinzugefügt werden. Die ersten Versuche Mulder's bezogen sich auf die Ermittlung der Zusammensetzung der Huminsäure. Dieselbe wurde durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 36. S. 243. u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 21. S. 321.

aus der Dammerde ausgezogen, nachdem diese zuvor durch Behandeln mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit war. Aus der Natronlösung wurde sie durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, dann mit Wasser lange gewaschen, getrocknet, und mit Alkohol ausgekocht, um Quellsäure und Quellsäure, welche sie enthalten konnten, zu entfernen. Die auf diese Art aus sechs verschiedenen im Winter genommenen Bodensorten dargestellten Materien waren einander im Aeufseren ähnlich, und hatten im Allgemeinen die früher von der Huminsäure angegebene Beschaffenheit. Sie enthielten sämmtlich Stickstoff, welcher, wie Mulder annimmt, als Ammoniak darin enthalten ist, wonach also diese Materien Ammoniak-Salze und ihre Verbindung mit Basen Ammoniak-Doppelsalze wären. Es ist aber bemerkenswerth, dass sie dieses Ammoniak bei ihrer Darstellung, wo sie erst mit einem Alkali gekocht, und dann mit überschüssiger Säure in Berührung gebracht werden, nicht verlieren, und dass es ihnen, wie Mulder fand, selbst durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure nicht entzogen wird. Beim Verbrennen liefsen sie sämmtlich Asche zurück, deren Menge von 2 bis 22,8 Proc. betrug, und welche bei Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Masse in Abzug gebracht wurde. Das Wasser hielten sie hartnäckig zurück und wurden deshalb für die Analyse bei  $140^{\circ}$  getrocknet. Das Resultat desselben war, dass alle diese Materien in der Zusammensetzung einander ähnlich sind, und dass sie, die Extreme genommen, etwa 56,5 bis 59 Proc. Kohlenstoff, 4,4—5,4 Proc. Wasserstoff, 5,3—6,1 Proc. Stickstoff und 31,4—35 Proc. Sauerstoff enthalten. Obgleich Mulder selbst anführt, dass es sehr schwer sey, diese Stoffe rein und ungemengt zu erhalten, so betrachtet er sie doch der Hauptsache nach als bestimmte ungemengte Verbindungen, und hält sie für rein genug, um aus seinen Analysen Formeln für dieselben herzuleiten, welche hier folgen. Von denselben bezieht sich I. auf Huminsubstanz, welche aus der Dammerde einer Wiese dargestellt war; II. auf solche aus einem Garten, in welchem Eichen wuchsen; III. auf Substanz aus einem mit Johannisbeersträuchern bepflanzten Garten; IV. auf zwei Materien, von denen die eine aus einem Baumgarten, die andere aus einem Garten, in welchem Möhren cultivirt wurden, herstammten. Für die Materie aus der sechsten Bodensorte wurde wegen ihres großen Aschegehaltes keine Formel aufgestellt.



Die Säure in den drei ersten Materien nennt Mulder Huminsäure. Er betrachtet sie, ebenso wie die im Boden und im Torf nach ihm anzunehmende Ulminsäure, als wesentlich identisch mit den gleichbenannten Materien, welche aus dem Zucker durch Säuren gebildet werden, nimmt indess zwischen beiden doch gewisse Verschiedenheiten an, die indess sehr unbestimmt erscheinen und hinsichtlich deren auf seine Abhandlung verwiesen wird. Die Materien selbst erscheinen darnach als huminsaures Ammoniak mit verschiedenem Ammoniak- und Wassergehalt. Die Säure in der Materie IV., welche einen größeren Sauerstoffgehalt hat, hält Mulder dagegen für verschieden von der Huminsäure und nennt sie Geinsäure. Sie ist nach ihm ein weiteres Oxydations-Product der Huminsäure. Ihre Ammoniakverbin-

dung verwandelt sich andererseits durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von Ameisensäure in huminsaures Ammoniak, und durch Auflösung der Verbindung IV in Ammoniak und Abdampfen erhält man ein Salz von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{14} \cdot 2NH_3O$ .

Was nun diese Formeln und die bestimmte Unterscheidung dieser beiden Säuren anlangt, so scheint es, dass beide noch nicht als zuverlässig und begründet angesehen werden können. Wenn zwei solche Säuren im Boden existiren, die in einander übergehen, so ist es sehr unwahrscheinlich und ein glücklicher Fund zu nennen, dass man in einem Boden, den man zufällig untersucht, gleich die eine dieser Säuren, und in einem andern die andere in reinem Zustande antrifft, der gewöhnlichste Fall wird dann vielmehr der seyn, dass man beide gemengt bekommt, und bis auf weitere Versuche ist die Vermuthung begründet, dass die von Mulder untersuchten Stoffe mehr oder weniger solche Gemenge waren. Außerdem sind die nach diesen Formeln berechneten procentischen Zusammensetzungen zum Theil so wenig von einander verschieden, dass nur mit ganz reiner Substanz und durch mehrfach und mit übereinstimmenden Resultaten wiederholte Analysen die eine oder andere unzweifelhaft festgestellt werden kann. Die Annahme, dass eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser zugegen sind, ist überdies zum Theil ganz willkürlich. Mit Sicherheit scheint übrigens aus den Analysen hervorzugehen, dass die Hauptmasse der Huminmaterie des Bodens, ebenso wie die aus dem Zucker, 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass der Wasser- und Sauerstoff darin ganz oder nahezu in dem Verhältniss wie im Wasser enthalten sind.

Die schwarze oder braune, in Alkalien lösliche Materie des Torfs besteht, nach Mulder, ebenfalls aus Humin oder Huminsäure, verbunden mit Ammoniak. Aus dem schwarzen compacten Torf des Harlemer Meeres erhielt er, nachdem derselbe zuvor durch Wasser und Alkohol von den darin löslichen Materien befreit worden war, durch Auskochen mit kohlensaurem Natron eine fast schwarze Flüssigkeit, und aus dieser durch Vermischen mit Säure einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei  $140^\circ$  die Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_3O + 3 \text{ aq.}$  besafs, also huminsaures Ammoniak zu seyn schien. Friesischer Torf von lockerer Beschaffenheit und brauner Farbe gab dagegen mit dem Alkali eine blutrothe Lösung, aus welcher durch Säure ein rostfarbiger Niederschlag gefällt wurde, der keinen Stickstoff enthielt und die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12} + 4 \text{ aq.}$  hatte, wonach Mulder annimmt, dass er aus Ulminsäure bestand (vergl. im Uebr. d. Art. T o r f). Faul gewordenes, mit Wasser und Alkohol behandeltes Weidenholz gab durch Ausziehen mit kohlensaurem Natron und Fällern mit Säure eine Materie, für welche Mulder die Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_3O + 4 \text{ aq.}$  fand, und aus welcher durch Kochen mit Aetzkali 1 Theil des Ammoniaks ausgetrieben wurde.

In einer ferneren Untersuchung suchte Mulder die Zusammensetzung der Quellsäure und Quellsätsäure zu bestimmen, zu welchem Zweck er ihre Verbindungen mit Kupferoxyd aus verschiedenen Bodensorten darstellte. Die Erde wurde mit Wasser und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, aus dem letzteren Auszug die Huminsubstanz durch Fällern mit Schwefelsäure entfernt, dann derselbe mit Kali übersättigt und hierauf mit Essigsäure angesäuert,



worauf aus dieser Flüssigkeit auf früher angegebene Art durch essigsaures Kupferoxyd das quellsatzsaure und quellsaure Kupferoxyd niedergeschlagen wurden. Um letzteres von einer Bemengung von kohlen-saurem Kupferoxyd zu befreien, wurde es in wenig Essigsäure aufgelöst und daraus durch Alkohol wieder gefällt, worauf es nach dem Trocknen im Vacuo eine schöne grasgrüne Farbe besafs. Aus drei verschiedenen Sorten Ackererde erhielt Mulder auf diese Art 1,865, 1,228, 0,701 Proc. Quellsatzsäure und 0,774, 1,901 und 1,260 Proc. quellsaures Kupferoxyd; die Huminmaterie aus diesen drei Bodenarten betrug im trockenen Zustande 4,249, 5,289 und 8,667 Procent. Der Wasser-Extract der Dammerde enthält, nach Mulder, ebenfalls geringe Mengen von Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure, und außerdem fand er in demselben als bemerkenswerthe Bestandtheile Ameisensäure und Essigsäure. Das quellsaure und quellsatzsaure Kupferoxyd enthalten eine gewisse Menge phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd beigemengt, sie wurden indess in diesem Zustande analysirt, indem Mulder sich damit begnügte, durch Einäschern den Gehalt an unorganischer Substanz zu bestimmen und dann durch die Analyse die Zusammensetzung der in ihr enthaltenen organischen Materie auszumitteln, nachdem sie bei 140° getrocknet worden waren. Das quellsaure Kupferoxyd, auf diese Art behandelt, enthielt 74,12 Proc. unorganische Bestandtheile, und ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, aus welcher Mulder für die organische Materie die Formel  $C_{24}H_{12}O_{16} \cdot NH_4O + aq.$  herleitet, indem er annimmt, dass der in der Quellsäure enthaltene Stickstoff auch in der Form von Ammoniak darin enthalten ist. Dass dieses wirklich der Fall ist, bewies er dadurch, dass er das quellsaure Kupferoxyd in einer beträchtlichen Menge Essigsäure auflöste und dann durch Ammoniak wieder niederschlug; es enthielt dann 60 Proc. unorganische Stoffe und so wenig Stickstoff, dass derselbe als ganz unwesentlich anzusehen war, wonach also die Essigsäure den ganzen Ammoniakgehalt der Quellsäure entzogen hatte. Die Zusammensetzung der organischen Masse in dem Kupfersalz entsprach nun der Formel  $C_{24}H_{12}O_{16} + 3 aq.$  Eine andere Portion quellsaures Kupferoxyd, welche aus einem anderen Boden herstammte, enthielt nach dem Auflösen in Essigsäure und Fällung durch Alkohol 37,8 Proc. unorganische Stoffe, und das Organische darin hatte die Zusammensetzung  $2(C_{24}H_{12}O_{16}) \cdot NH_4O + 2 aq.$ , wonach die Essigsäure nur einen Theil des Ammoniaks entzogen hatte.

Nach diesen Versuchen nimmt Mulder für die Quellsäure die Formel  $C_{24}H_{12}O_{16}$  an, hält sie aber für eine mehrbasische Säure, deren Salze als eine der Basen gewöhnlich Ammoniak enthalten, so dass z. B. der grüne Kupferniederschlag gewöhnlich quellsaures Kupferoxyd-Ammoniak ist. Als dreibasische Säure betrachtet, würde sie das Atomgewicht 3550 haben, und dieses würde mit zwei Bestimmungen, welche Berzelius früher mit seiner Quellsäure, durch Analyse ihres Blei- und Kalksalzes, anstellte, ziemlich nahe übereinstimmen; Berzelius fand nämlich, in der Voraussetzung, dass die quellsauren Salze ein Atom Basis enthalten, für das Atomgewicht die Zahlen 1333,4 und 1358,4 oder im Mittel 1345,9, was, mit 3 multiplicirt, 4037,7 giebt, also eine Zahl, welche der Zahl 3550 sich nähert. Trotz dieser Uebereinstimmung, die vielleicht eine zufällige ist, kann die Zusammensetzung der Quellsäure noch nicht als unzweifelhaft festgestellt angesehen wer-

den, vielmehr sind dazu noch mehrfach wiederholte und abgeänderte, und mit möglichst reinem Material angestellte Versuche erforderlich.

Das quellsaure Kupferoxyd, welches Mulder auf dieselbe Weise wie das quellsaure analysirte, enthielt ebenfalls immer Stickstoff, und besafs, wenn es aus verschiedenen Bodensorten dargestellt war, zum Theil eine etwas abweichende Zusammensetzung. Drei Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Ackererde herstammten, enthielten 42 bis 47 Proc. unorganische Stoffe, und die ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung ihrer organischen Masse entsprach näherungsweise der empirischen Formel  $C_{48}H_{21.5}N_{1.5}O_{29}$ , oder, wie Mulder annimmt,  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 1\frac{1}{2}NH_3 + 5HO$ . Bei zwei anderen Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Gartenerde herstammten, hatte dieselbe dagegen die Zusammensetzung  $C_{48}O_{23.5}N_{0.5}O_3$ , oder, nach Mulder,  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot \frac{1}{2}NH_3 + 10HO$ . Nach seinen Versuchen nimmt Mulder ferner an, dass die Quellsäure mit der Nitrohuminsäure (s. u.) und der Nitrophloretinsäure (s. d. Art.) identisch sey, oder vielmehr, dass diese Körper, deren Stickstoff aus der Salpetersäure herkommt, denselben als Ammoniak enthalten, dass sie also basisch quellsaures Ammoniak ( $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot NH_4O + HO$ ) sind. Durch Kochen der Nitrohuminsäure mit Kali kann nämlich, eben so wie aus der Quellsäure des Bodens, aller Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben werden, und der aus der so behandelten Säure nach dem gewöhnlichen Verfahren gebildete Kupferniederschlag hat dann, nach Mulder, die Zusammensetzung  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 4CuO, HO$ , während der gewöhnliche ein Doppelsalz mit Ammoniak ist. Indem er noch die Analyse eines Bleisalzes, welches aus  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 4PbO, NH_4O$  zu bestehen schien, mit in Betracht zog, gelangte er zu dem Schluss, dass die Quellsäure die Zusammensetzung  $C_{48}H_{12}O_{24}$  habe, dass sie aber eine fünfbasische Säure sey, in deren Salzen die eine Basis gewöhnlich von Ammoniak ausgemacht werde. Sie bildet sich nach ihm, aufer durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Huminstoffe, durch Zersetzung der Quellsäure an der Luft, wobei zwei Atome derselben ( $C_{48}H_{24}O_{32}$ ) 4 Atome Sauerstoff aufnehmen und dadurch in ein Atom Quellsäure und 12 Atome Wasser zerfallen. Durch einen Versuch hat er bewiesen, dass bei der Veränderung der Quellsäure blofs Wasser und Quellsäure, aber keine Kohlensäure gebildet wird. Wenn übrigens schon die Formel der Quellsäure als zweifelhaft erschien, so gilt dies noch mehr von dieser Formel, und die Bestimmung hat überhaupt wohl, wenn sie zuverlässig seyn soll, mit einer aus reiner Quellsäure dargestellten Quellsäure den Anfang zu machen.

Aufer Mulder hat in neuerer Zeit vorzüglich Hermann<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Humusstoffe angestellt, ist aber dabei zu Resultaten gelangt, die von denen Mulder's sehr abweichen. Er theilt die Bestandtheile des Humus in vier Klassen, nämlich 1) in solche, welche durch Wasser ausgezogen werden, und welche Humusextract und vier Arten von Quellsäure: Holzquellsäure, Torfquellsäure, Ackerquellsäure und Porlaquellsäure umfassen; 2) in solche, welche darauf mit einer Lösung von essigsaurem Natron ausgezogen werden können: Torfsäure, Tula-Ackersäure, sibirische Ackersäure und Porla-Quellsäure; 3) in solche, die hernach mit kaustischem Kali ausgezogen werden: Anitro-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 63, und Bd. 23, S. 375.

humussäure, Zuckerhumussäure, Holzhumussäure und Metahumussäure; und 4) in solche Körper, die sich weder in Wasser noch in Säuren oder Alkalien lösen: Anitrohumin, Nitrohumin und Nitrolin. Die meisten von diesen Körpern wurden von Hermann analysirt, aber diese Analysen weichen von denen Mulder's ganz ab, und es scheint nicht angemessen, in die Einzelheiten der Hermann'schen Untersuchung hier weiter einzugehen.

Der Humus des Bodens spielt eine höchst wichtige Rolle für die Vegetation, er bildet nebst den Bestandtheilen des Wassers und der Kohlensäure und des Ammoniaks der Luft das Material für die Erzeugung der organischen Stoffe in den Pflanzen. Während dies als erwiesene Thatsache gilt, herrschen indess über die Form, in welcher die Elemente des Humus in die Pflanzen eingehen, noch verschiedene Meinungen. Einige Physiologen und Chemiker, unter denen vorzüglich Mulder zu nennen ist, nehmen an, dass die organischen Stoffe des Bodens als solche von den Pflanzen aufgenommen, und in ihnen durch nicht weiter erklärte chemische Umsetzungen zu Cellulose und den übrigen organischen Materien der Pflanze verarbeitet werden. Die Pflanzen absorbiren hiernach durch die Wurzeln die Salze der Huminsäure, Geinsäure, Quellsäure etc. mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und anderen Basen, welche in der Erde enthalten sind und von dem Wasser gelöst werden, und ein größerer Alkali- oder Ammoniakgehalt des Bodens wirkt nach dieser Ansicht, abgesehen von anderen Einflüssen, deshalb günstig auf die Vegetation, weil dadurch ein größerer Theil der organischen Stoffe in den auflöselichen Zustand versetzt wird. Nach der anderen Ansicht, welche vorzüglich in Liebig ihren Begründer und Vertheidiger hat, werden die organischen Bodenbestandtheile nicht unverändert in die Pflanzen eingeführt, sondern sie zerfallen zuvor unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, und diese drei Stoffe, welche die Pflanzen sowohl aus dem Boden, wie durch die Spaltöffnungen der Blätter aus der Luft in sich aufnehmen, sind das directe Ernährungsmaterial für dieselben. Alles Organische muss hiernach erst in Unorganisches übergehen, bevor es wieder zu Organischem werden kann. Die Begründung dieser Ansicht liegt theils darin, dass der Humus des Bodens in der That beständig in Verwesung begriffen ist, dass durch ihn der Luft fortwährend Sauerstoff entzogen und Kohlensäure erzeugt wird, und dass auf einem Boden, welcher nicht durch seine Lockerheit der Luft den Zutritt in's Innere gestattet, die Pflanzen im Allgemeinen nicht gedeihen, theils in dem Umstande, dass die Humusstoffe sowohl für sich, wie in Verbindung mit den im Boden in größter Menge vorkommenden Basen, namentlich dem Kalk, im Wasser zu wenig löslich sind, als dass man, selbst das Maximum des Regenfalls vorausgesetzt, den Zuwachs, den die Vegetation in einer gewissen Zeit erhält, bloß von ihrem Uebergang in die Pflanzen ableiten könnte. Außerdem wird diese Ansicht dadurch unterstützt, dass es möglich ist, bloß mit Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, wenn zugleich die nöthigen unorganischen Stoffe gegeben sind, eine Pflanze vollständig zur Entwicklung und Ausbildung zu bringen. Der Stickstoff der Luft hat nach dieser Ansicht an der Bildung der Pflanzenstoffe keinen Antheil, sondern der zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Materie erforderliche Stickstoff stammt lediglich aus dem Ammoniak, welches theils im Boden aus dem Stickstoffe der organischen Stoffe erzeugt

wird, theils nach den Versuchen von Liebig immer in geringer Menge in der Luft enthalten ist<sup>1)</sup>. Mulder macht dagegen, gestützt auf seine Versuche, nach denen stickstofffreie organische Körper, wie Gummi, Milchzucker, Stärke etc., wenn man sie in Auflösung in einer verschlossenen, zugleich Luft enthaltenden Flasche einige Zeit stehen und faulen lässt, nachher eine beträchtliche Menge Ammoniak enthalten, die Annahme, dass in den untersten Schichten der Ackererde, wo wegen unvollkommenen Luftzutritts mehr eine Fäulniss als Verwesung stattfindet, aus dem Humus oft auch Wasserstoff entwickelt werde, und dass dieser im Moment des Freiwerdens sich mit Stickstoff aus der Luft verbinden und damit Ammoniak bilden könne. Andere Beobachter, namentlich Faraday und Will haben dagegen gefunden, dass aus frei werdendem Wasserstoff auf diese Art keine merkliche Menge Ammoniak gebildet wird, jedoch beziehen diese Versuche sich nur auf Fälle, wo der Wasserstoff auf anderen Wegen, z. B. durch Erhitzen der organischen Stoffe mit Kalihydrat, entwickelt wurde, so dass die Annahme Mulder's durch sie nicht direct widerlegt wird, und dieser Gegenstand überhaupt noch zweifelhaft bleibt (vergl. d. Art. Dammerde).

Zersetzungsproducte der humusartigen Stoffe, nach Mulder. Chlorhuminsäure. Wird eine der humusartigen Materien in Wasser suspendirt oder durch Zusatz von Alkali aufgelöst, und in die Mischung Chlorgas geleitet, so verliert sie allmähig die braune oder schwarze Farbe, und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure in ein blassrothes Pulver, welches Mulder Chlorhuminsäure nennt. Die Umwandlung in diese Materie geschieht im Allgemeinen langsam, und die verschiedenen Humusstoffe widerstehen ungleich lange. Am schnellsten erfolgt sie bei huminsaurem Kali, langsamer bei Huminsäure, und das Humin erfordert zur Verwandlung in Chlorhuminsäure ein 20 bis 40 Stunden lang fortgesetztes Hineinleiten von Chlorgas. Die Chlorhuminsäure ist, nach Mulder, eine ungemengte Substanz und hat, gleichgültig ob sie aus Ulmin oder Ulminsäure, Humin oder Huminsäure entstanden ist, immer dieselbe Zusammensetzung. Sie bildet in der Flüssigkeit eine ziegelrothe gallertähnliche Masse und nach dem Filtriren und Trocknen ein ziegelrothes oder orangegelbes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in verdünnten Säuren. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst; aus der Auflösung in concentrirtem Kali fällt Schwefelsäure einen dunkelbraunen der Huminsäure ähnlichen Niederschlag. Die Chlorhuminsäure besteht, nach Mulder, aus  $C_{32}H_{12}O_{16}Cl$ , enthält aber, wenn sie nur bei  $120^{\circ}$  getrocknet wurde, außerdem noch 1 At. Wasser. Ihre Verbindung mit Baryt, durch Füllen des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt, ist ein brauner Niederschlag und besteht aus  $C_{32}H_{12}O_{16}Cl.BaO + aq$ . Die Bildung der Chlorhuminsäure erfolgt, nach Mulder, dadurch, dass zu  $\frac{4}{3}$  von 1 At. Huminsubstanz (in welche die Ulminsubstanz durch Verlust von Wasserstoff übergehen kann) ( $= C_{32}H_{12}O_{12}$ ) 1 Aeq. Chlor und, durch Zersetzung von Wasser, 4 At. Sauerstoff hinzutreten. Die Materie aus schwarzem Torf giebt, wenn man in ihre Ammoniaklösung Chlor leitet, einen Niederschlag, der dunkler ist wie

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie Bd. 32. S. 344.

Chlorhuminsäure, und aus  $C_{32}H_{14}O_{18}Cl_2$  bestehen soll. Dieses Product nennt Mulder *acide bi-chlorohumique*. *Acide sesqui-chlorohumique* nennt er dagegen die Substanz, die auf gleiche Weise aus der aus Dammerde ausgezogenen Geinsäure entstand, und die nach ihm die Zusammensetzung  $2(C_{32}H_{12}O_{16}Cl_3) + 3 aq.$  hat. — Nitrohuminsäure, Huminsalpetersäure. Erwärmt man die Ulmin- oder Huminstoffe mit Salpetersäure, die mit mehr als ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden, so verwandeln sie sich unter Entwicklung von Stickoxydgas und Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure im Anfange in ein rothbraunes Pulver, welches bei fortgesetzter Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure, und zugleich von salpetersaurem Ammoniak aufgelöst wird. Die rothbraune Substanz nennt Mulder Nitrohuminsäure. Sie ist nach dem Filtriren und Trocknen rothfarbig, in Wasser und Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich, in Aether unlöslich. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst, beim Digeriren mit concentrirtem Kali entwickelt sie Ammoniak. Sie besteht, nach Mulder, aus  $C_{48}H_{16}NO_{24} + 2 aq.$  Ihre Ammoniak-Verbindung, durch Auflösung in Ammoniak und Verdunsten bereitet, ist dunkelbraun und besteht aus  $C_{48}H_{16}NO_{24} \cdot 2NH_4O$ . Ihre durch Fälln aus dem Kalisalz dargestellte Silber-Verbindung enthält 2 At., die auf gleiche Art dargestellte Blei-Verbindung dagegen 4 At. Base. Nach späteren Versuchen von Mulder soll die Nitrohuminsäure identisch seyn mit quellsatzsaurem Ammoniak (vergl. S. 938).

Schn.

Humusextract,	} s. Humus.
Humuskohle,	
Humusoxykrensäure,	
Humusquellsäure,	
Humussäure,	

Huraulit (*Hureaulite*, nach dem Fundorte Hureault bei Limoges) ist ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral, welches, nach Dufrénoy, aus 38,00 Phosphorsäure, 32,85 Manganoxydul, 11,10 Eisenoxydul, 18,00 Wasser besteht, entsprechend einem Sauerstoffverhältnisse von  $P_2O_5 : RO : HO = 21,29 : 9,83 : 16,00$ , also nahe  $= 4 : 2 : 3$ . Dies führt zu der Formel  $2(5RO \cdot 2P_2O_5) + 15HO$ . Der Huraulit ist von gelblichrother bis röthlich brauner Farbe, durchscheinend, glasglänzend. Etwas weniger hart als Flusspath. Specif. Gew.  $= 2,27$ . Kommt an dem genannten Fundorte in kleinen Adern im Granite vor. Th. S.

Hurin. Der Milchsaft von *Hura crepitans* enthält einen scharfen krystallischen Stoff, welchen man nach Boussingault daraus abscheidet dadurch, dass man den abgedampften Saft mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdunstet, den Rückstand mit Wasser behandelt und das darin Ungelöste mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine anfangs ölige, hernach krystallinisch erstarrende Masse von scharf brennendem Geschmack und alkalischer Reaktion. Sie ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, schmilzt bei  $100^\circ$ , stärker erhitzt, fängt sie an zu kochen und verflüchtigt sich in Gestalt

küßerst scharfer Dämpfe. Sie ist von Boussingault Hurin genannt. H. K.

Huronit, ein Mineral vom Huronsee in Nord-Amerika, nach Thomson's Analyse bestehend aus: 45,80 Kieselerde, 33,92 Thonerde, 8,04 Kalkerde, 4,32 Eisenoxydul, 1,72 Talkerde, 4,16 Wasser, welche Zusammensetzung durch die Formel  $3RO \cdot 2SiO_3 + 4(Al_2O_3 \cdot SiO_3) + 3HO$  ausgedrückt wird. Aus dem Gesichtspunkte der polymeren Isomorphie betrachtet, kann diese Formel auch geschrieben werden:  $2(RO) \cdot SiO_3 + 2(Al_2O_3 \cdot SiO_3)$ . Dies ist das Formel-Schema des Eläolith (s. d.). Der Huronit ist bisher nur in Geschieben, mit einem hornblendearartigen Minerale verwachsen, vorgekommen. Er bildet unvollkommen blätterige, wachsglänzende, an den Kanten durchscheinende Massen von licht gelblichgrüner Farbe. Th. S.

Hyacinth s. Zirkon.

Hyacintherde, syn. mit Zircouerde.

Hyalith (von *ύαλος*, Glas, und *λίθος*, Stein, wegen seines glasähnlichen Aussehens), Glasopal, Gummistein, ist ein aus wasserhaltiger amorpher Kieselerde bestehendes, zur Gattung des Opals (s. d.) gehöriges Mineral. Th. S.

Hyalographie. Dieser Name ist der von Bromeis und Böttger entdeckten Kunst, auf Glasplatten zum Druck sich eignende Zeichnungen einzuzätzen, beigelegt worden. Die genaueren Angaben über ihr dabei beobachtetes Verfahren sind nicht veröffentlicht; man weiß nur, dass auf die mit einem, dem Kupferstecherätzgrund ähnlichen Ueberzug versehenen Glasplatten die Zeichnung radirt wird, dass die Platten hierauf mit einem Wachsrande oder mit in Wachs getauchten Holzleisten umgeben werden, damit man in Wasser gelöste Flussssäure darauf gießen kann, welche man so lange einwirken lässt, bis die feinsten Striche hinreichend tief sind. Man gießt alsdann die Flussssäure ab, wäscht die Platte mit Wasser, trocknet sie sorgfältig, bedeckt die genügend geätzten Stellen mit Aetzgrund und lässt auf die noch tiefer zu ätzenden von Neuem Flussssäure einwirken, welches Verfahren bei folgerechter Wiederholung eine genügende Abstufung in der Tiefe der einzelnen Striche der Zeichnung erzielen lässt. Bei der vollkommenen Gleichmäßigkeit der Glasmasse ist ein Unterfressen, ein stärkeres Angreifen einzelner Stellen u. s. w. weit weniger zu fürchten, als bei Stahl oder Kupfer.

Die hierzu erforderliche wässrige Flussssäure erhält man, obwohl mit Gyps gesättigt, aber zu dem vorliegenden Zweck vollkommen genügend, wenn man fein gepulverten Flussspath in einem kleineren bedeckbaren Gefäße mit einem entsprechenden Gewichte von Schwefelsäure übergießt, welche zuvor mit ihrem doppelten Volumen Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist. Die mehrmals gut umgerührte Mischung lässt man sich hierauf setzen und gießt dann die oben aufstehende klare Flusssäurelösung ab. Man kann auch noch verdünntere Schwefelsäure anwenden, erhält dann aber auch eine verdünntere Aetzflüssigkeit, die bisweilen zweckmäßig angewendet wird; zugleich erfolgt die Zersetzung des Flusspathes viel langsamer, weshalb man dann das Gemisch länger stehen lassen und öfters umrühren muss.

Die geätzte Platte wird durch Terpentinöl von dem Deckgrunde gereinigt, würde aber sehr leicht in der Kupferdruckpresse springen, wenn man sie nicht dadurch schützte, dass man sie auf eine etwas grössere abgeschliffene, gusseiserne Platte, worauf man etwas dünnen Gypsbrei, aus feinstem Gypspulver bereitet, gießt, so lange einreibt und anpresst, bis dieselbe vollkommen festsetzt. Man drückt dann ganz wie mit Kupferplatten. Die Zeichnungen werden außerordentlich rein und zart wieder gegeben, aber es fehlt dem bisher Gesehenen an einer gewissen Kraft, ein Mangel, der bei dem Glas schwer zu beseitigen seyn möchte, während bei Anwendung von Kupfer oder Stahl leicht mit dem Stichel hier oder dort etwas nachgeholfen werden kann.

H. K.

Hyalosiderit (von *ύαλος*, Glas, und *σιδηρος*, Eisen, in Bezug auf das glasartige Aussehen und den beträchtlichen Eisengehalt dieses Minerals) ist wahrscheinlich nichts als ein sehr eisenoxydulreicher Olivin (s. d.). Nach Walchner's Untersuchung besteht derselbe aus 31,63 Kieselerde, 32,40 Talkerde, 28,49 Eisenoxydul, 0,48 Eisenoxyd, 2,21 Thonerde, 2,79 Kali und einer Spur Chrom. Nur unter der Annahme, dass der stattgefunden Verlust von 2,00 aus Kieselerde besteht, und dass Thonerde (und Eisenoxyd?) einen entsprechenden Theil Kieselerde polymer-isomorph ersetzen, entspricht die angeführte Zusammensetzung der Olivin-Formel  $3RO \cdot SiO_3$ . Der Hyalosiderit findet sich im Dolerit bei Limburg am Kaiserstuhlgebirge im Breisgau.

Th. S.

Hyalurgie (von *ύαλος*, Glas, und *έργον*, Werk) ist die technische Lehre von der Fabrikation des Glases.

Th. S.

Hydantoinensäure, Hidantoinensäure, bildet sich bei der Zersetzung des Allantoin durch Kali. Von Schlieper<sup>1)</sup> entdeckt. Formel der wasserfreien Säure =  $C_8H_8N_4O_8$ ; sie entsteht mithin aus dem Allantoin durch Aufnahme der Elemente von 2 At. Wasser.

In concentrirter Kalilauge gelöstes Allantoin kann durch sofortigen Zusatz einer starken Säure fast vollständig wieder abgeschieden werden; bleibt aber die Lösung einige Tage sich selbst überlassen, so entsteht durch Säuren kein Niederschlag mehr; das Allantoin ist dann vollständig zersetzt und aus der mit Essigsäure neutralisirten und mit Alkohol vermischten Lösung scheidet sich eine Verbindung der Hydantoinensäure mit Kali als farblose, ölartige, das Licht stark brechende Flüssigkeit ab.

Wird die mit Essigsäure übersättigte Lösung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, mit neutralem essigsauren Bleioxyd vermischt, so bleibt die Lösung anfangs klar, nach einiger Zeit aber entsteht ein flockiger, blendend weißer Niederschlag, die Bleiverbindung der Hydantoinensäure ( $PbO \cdot C_8H_8N_4O_8$ ), die nach dem Trocknen ein leichtes weißes Pulver darstellt.

Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure kann aus der Bleiverbindung die Hydantoinensäure abgeschieden werden. Sie ist nicht krystallisirbar und wird aus der syrupförmigen Lösung durch Alkohol als weiße bröckliche Masse abgeschieden, die schnell Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und von Neuem zerfließt.

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LXXVII. 231.

Beim Verdampfen der Lösung wird die Hydantoinensäure theilweise zersetzt. Durch Einwirkung von Kali scheint sie geradeauf in Harnstoff und Lantanursäure zu zerfallen ( $C_8H_8N_4O_8 = C_2H_4N_2O_2 + C_6H_4N_2O_6$ ); Oxalsäure wird dabei nicht gebildet.

Die Lantanursäure ist eben so wie die Hydantoinensäure nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Beide Säuren haben Aehnlichkeit mit der von Pelouze durch Zersetzung des Allantoin's mit Säuren erhaltenen Allantursäure, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese letztere nur ein Gemenge der beiden von Schlieper untersuchten Säuren sey. *Str.*

Hydranzotin s. Kohlensulfid, Verwandlungen durch Ammoniak.

Hydrargillit ( $\nu\delta\rho\sigma\varsigma$ , Wasser, und  $\alpha\rho\gamma\iota\lambda\lambda\omicron\varsigma$ , Thonerde, die beiden Bestandtheile dieses Minerals bezeichnend) hat G. Rose ein im Talkschiefer von Achmatowsk bei Slatoust am Ural vorkommendes Mineral genannt, dessen Zusammensetzung Hermann = 64,03 Thonerde, 34,54 Wasser und 1,43 Phosphorsäure fand. Da die Phosphorsäure ohne Zweifel nur ein zufälliger Bestandtheil ist, so wäre hiernach der Hydrargillit  $Al_2O_3 + 3HO$ , was man auch schreiben kann  $(HO).Al_2O_3$ . Der Hydrargillit erhält also die Formel, welche man früher für den Gibbsite (s. d.) aufstellte; ein Mineral, von dem Hermann gezeigt hat, dass es ein Thonerde-Phosphat ist. — Licht röthlichweiss, durchscheinend, in dünnen Blättchen durchsichtig. Härte zwischen Kalkspath und Gyps. Krystallisirt in kleinen hexagonalen Säulen mit vollkommener basischer Spaltbarkeit. Auf den Endflächen perlmutterglänzend, auf den Seitenflächen glasglänzend. — Löslich in erhitzter Salzsäure und Schwefelsäure, jedoch erst nach längerem Digeriren. Mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre eine schöne blaue Farbe gebend.

*Th. S.*

Hydrargyrum, syn. mit Quecksilber.

Hydrarsin, älterer Name für das bei langsamer Oxydation des Kakodyloxyds durch den Sauerstoff der Luft neben der Kakodylsäure gebildete, in Wasser lösliche kakodylsaure Kakodyloxyd (s. d.).

Hydrate, Hydratwasser. Mit dem Namen Hydrate hat man die den Salzen correspondirenden Verbindungen der wasserfreien Säuren und Basen mit Wasser belegt, worin das Wasser — in Verbindung mit Säuren — die Stelle der Basis, und — in Verbindung mit einer Basis — die der Säuren einnimmt. Dahin gehören das Schwefelsäurehydrat  $HO.SO_3$ , Barythydrat  $BaO.HO$ , Kupferoxydhydrat  $CuO.HO$  u. a. m. Das so gebundene Wasser bezeichnet man zum Unterschiede von den Wasseratomen, womit sich die Basen, Säuren oder Salze, wenn sie aus wässrigen Flüssigkeiten krystallisiren, außerdem noch verbinden, dem sogenannten Krystallwasser, mit dem Namen Hydratwasser, oder auch, wo es die Rolle einer Basis spielt, basisches Wasser. Die Zahl der basischen Wasseratome, welche die Säurehydrate enthalten, entspricht genau ihrer Sättigungscapacität oder der Menge Basis, welche zur Bildung ihrer neutralen Salze erforderlich ist. Das Hydrat der dreibasischen Phosphorsäure hat



demnach die Zusammensetzung  $3 \text{HO} \cdot \text{PO}_3$ , das der zweibasischen die Formel:  $2 \text{HO} \cdot \text{PO}_3$  u. s. w.

Je nachdem die Basen und Säuren mit stärkeren oder schwächeren positiven und negativen Eigenschaften begabt sind, halten sie auch das Hydratwasser mehr oder weniger fest gebunden. Das Kupferoxydhydrat verliert dasselbe leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur, die Phosphorsäure und das Kalkerdehydrat erst in starker Glühhitze; das Kalihydrat und Baryterdehydrat halten es in so inniger Verbindung, dass auch die höchsten Temperaturen es nicht auszutreiben vermögen. — In Verbindungen, welche außer dem Hydratwasser zugleich Krystallwasser enthalten, ist letzteres in der Regel viel loser gebunden, und wird daher viel eher verflüchtigt. So verliert die wasserhaltige Schwefelsäure  $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{aq.}$ , wenn man sie aus einer Retorte destillirt, ihr Krystallwasser bei  $210^\circ$ , welches mit schwefelsauren Dämpfen gemengt zuerst übergeht, worauf ihr Siedepunkt allmählig bis  $300^\circ$  steigt, bei welcher Temperatur das reine Hydrat  $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$  überdestillirt. — Die Säurehydrate verbinden sich mit neutralen Salzen und erzeugen dann die Classe der sauren Salze, worin ein Theil der Basis durch Wasser vertreten ist, wie im sauren schwefelsauren Kali:  $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$ .

Eine besondere Art der Hydrate sind die sogenannten Halhydrate, bestimmte Verbindungen der Salze mit Wasser, welches sich meist durch Erhitzen schwieriger austreiben lässt, als die übrigen Atome Krystallwasser, und durch andere Salze vertreten werden kann (s. d. Art. Halhydrate). — Außerdem hat man die krystallinischen Verbindungen, welche sich aus den wässerigen Auflösungen von Chlor und Brom in niederer Temperatur ausscheiden, Chlorhydrat und Bromhydrat genannt, ohne dass diese jedoch den Charakter der eigentlichen Hydrate besitzen.

H. K.

Hydraulischer Kalk s. Cäment.

Hydrindin s. Indin.

Hydriodige Säure, i. e. jodhaltige Jodwasserstoffsäure.

Hydriodsäure, syn. mit Jodwasserstoffsäure.

Hydrobenzamid, Stickstoffpicramyl (Berzelius), von Laurent entdeckt. Formel:  $\text{C}_{42}\text{H}_{18}\text{N}_2$ .

Zusammensetzung:

42 Aeq. Kohlenstoff . .	315,0	. .	84,6
18 " Wasserstoff . .	22,5	. .	6,0
2 " Stickstoff . .	35,0	. .	9,4
	<hr/>		
	372,5	. .	100,0.

Es entsteht durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Bittermandelöl.  $3 (\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_2) + 2 \text{NH}_3 = \text{C}_{42}\text{H}_{18}\text{N}_2 + 6 \text{HO}$ . Wird

Benzoylwasserstoff

Hydrobenzamid

reines Bittermandelöl mit wässerigem Ammoniak in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur der Luft in Berührung gelassen, so verwandelt es sich nach und nach vollständig in eine weiße krystallinische Masse. Durch Waschen mit Aether, der ihr noch anhängendes

Oel entzieht und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt, bildet es farblose, geruch- und geschmacklose oktaëdrische Krystalle, die sich in heissem Alkohol und Aether leicht lösen, in Wasser unlöslich sind; die alkoholische Lösung besitzt den Geschmack der gebrannten Mandeln. Es schmilzt bei  $110^{\circ}$  zu einem Oele, welches erst nach einigen Tagen wieder erstarrt.

Das Hydrobenzamid ist isomer mit dem Benzhydramid (s. d. Bd. II. S. 727), welches neben dem Hydrobenzamid aus dem rohen oder blausäurehaltigen Bittermandelöl durch Behandlung mit Ammoniak entsteht und sich von ersterem dadurch unterscheidet, dass es mit Salzsäure gekocht keine Zersetzung erleidet (s. Benzoylwasserstoff, Verwandlungen durch Ammoniak, Supplement); ferner mit dem Amarin (s. d. Supplement) und mit dem Benzamid (s. d.).

Verwandlungen des Hydrobenzamids: 1) Durch Säuren. Mit verdünnten Säuren gekocht erleidet das Hydrobenzamid eine Zersetzung in dieselben Elemente, woraus es entstanden ist, in Ammoniak und Bittermandelöl, welches überdestillirt, während ersteres in Verbindung mit der Säure zurückbleibt.

2) Durch Alkalien. Durch anhaltendes Kochen mit kaustischer Kalilauge verwandelt es sich allmählig, ähnlich dem Furfurolamid, in eine isomerische Verbindung, das Amarin (s. d. Supplement), ohne dass dabei andere Zersetzungsproducte auftreten. Beim Zusammenschmelzen mit fein gepulvertem Kalihydrat färbt es sich gelb, zuletzt beinahe schwarz. Dabei entwickelt sich Ammoniak und eine brennbare Gasart, welche aus einem Gemenge von Wasserstoff und Grubengas besteht. Die schwarze gepulverte Masse, so lange mit Wasser ausgezogen, als dieses noch Alkali daraus aufnimmt, giebt an dasselbe kohleensaures Kali und Cyankalium ab, während ein kalifreies gelbes Pulver zurückbleibt, welches beim Erhitzen zu einer harzähnlichen Masse schmilzt und bei gesteigerter Temperatur unter Zurücklassung von Kohle ein mit einem grünlich gelben Oel verunreinigtes Sublimat giebt (Rochleder)<sup>1)</sup>. — Das gelbe Pulver besteht nach demselben aus einem Gemenge dreier Körper, einem an der Luft sich verdickenden und zähe werdenden Oele, welches sich mit gelber Farbe in Alkohol löst und die gelbe Farbe des Pulvers bedingt — es ist nur in sehr geringer Menge darin enthalten; man erhält aber mehr davon, wenn man das Hydrobenzamid mit dem Kalihydrat nur so weit erhitzt, dass die Masse das Ansehen des Gummigutt erhält; es wurde nicht weiter untersucht —; ferner aus einem sich gleichzeitig mit dem Oele in Alkohol lösenden weissen krystallinischen Körper, welcher Benzostilbin genannt ist, und einer in Alkohol unlöslichen anderen weissen krystallinischen Verbindung, Benzolon. Letzteres bildet sich am reichlichsten, wenn die Schmelztemperatur so hoch gesteigert wird, dass die Masse ein braunschwarzes Ansehen erhält.

Das Benzostilbin ist im reinen Zustande in kaltem Alkohol fast unlöslich und verdankt seine Leichtlöslichkeit beim Ausziehen jenes gelben Pulvers mit Alkohol der Anwesenheit des gelben Oels. Durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure zu jener gelben alkoholischen Lösung oder Einleitung von Chlor wird die Flüssigkeit — durch erstere anfangs blutroth gefärbt — nach längerem Stehen oder beim Erwärmen entfärbt und das Benzostilbin scheidet sich darauf in kleinen Krystallen

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Bd. 41. S. 59.

ab, die sich zu gröfseren vereinigen, wenn man sie mit Aether übergießt und in einem verschlossenen Gefäße der Ruhe überläßt.

Rochleder fand es nach der Formel  $C_{31}H_{11}O_2$  zusammengesetzt. Es schmilzt bei  $244,5^\circ$  und sublimirt in höherer Temperatur, wobei es aber zum größten Theile zersetzt wird. Von Kalilauge von 1,27 wird es beim Sieden nicht verändert; Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf.

Das Benzolon, welches nach Behandlung des gelben Pulvers mit kochendem Alkohol als feines weißes Pulver angelöst zurückbleibt, wird auf die Weise gereinigt, dass man es in mäsig erwärmter concentrirter Schwefelsäure auflöst und die prachtvoll blutrothe Lösung nach und nach mit stark verdünntem Weingeist mischt; sie nimmt dabei eine grünlich gelbe Farbe an und läßt das Benzolon in kleinen Krystallen fallen. Wasser schlägt es daraus nicht krystallinisch nieder. Es ist in Alkohol und Wasser unlöslich, schmilzt bei  $248^\circ$ , und sublimirt in höherer Temperatur fast unverändert. Rauchende Salpetersäure zerstört es beim Erwärmen unter Entwicklung salpétrigsaurer Dämpfe und Bildung eines grünlich gelben Harzes. Seiner Zusammensetzung entspricht die Formel  $C_{11}H_3O$ .

1 Aeq. Hydrobenzamid und 3 Aeq. Wasser enthalten die Elemente von 1 Aeq. Benzostilbin, 1 Aeq. Benzolon und 2 Aeq. Ammoniak, wodurch die obige Zersetzung eine Erklärung findet; die Bildung von Cyankalium, Grubengas und Wasserstoff scheint durch einen secundären Zersetzungsprocess veranlaßt zu seyn.

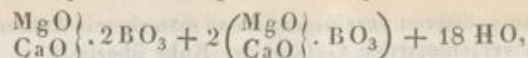
3) Durch Erhitzen für sich erleidet das Hydrobenzamid eine Zersetzung, indem Ammoniak und ein leichtflüssiges, wohlriechendes Oel überdestilliren. Nachdem die Ammoniakentwicklung aufgehört hat, bildet der Rückstand eine geschmolzene, nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die unverändert sublimirbar ist und aus einem Gemenge zweier Substanzen, dem Amaron (s. d. Supplement) und der Base Lophin (s. d.) besteht.

Es ist schwer, sich von der rationellen Zusammensetzung des Hydrobenzamid's Rechenschaft zu geben. Berzelius betrachtet dasselbe als die Stickstoffverbindung des seiner Hypothese zu Folge, dem Benzoylwasserstoff zu Grunde liegenden Radikals:  $C_{14}H_6$ , des Picramyls, worin auf 3 Aeq. Picramyl 2 Aeq. Stickstoff enthalten sind, und nennt es daher Stickstoffpicramyl.

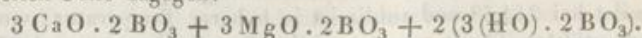
H. K.

#### Hydrobenzoinamid, syn. mit Benzoinamid.

Hydroboracit ist ein natürlich vorkommendes Borat, dessen Zusammensetzung nach zwei Analysen von Hess ausgedrückt werden kann durch die Formel  $3 CaO \cdot 4 BO_3 + 3 MgO \cdot 4 BO_3 + 18 HO$ . Das Verhältniß des Sauerstoffs in den Basen zu dem in der Borsäure  $= 3 : 4$  ist nicht sehr wahrscheinlich, obgleich sich zur Unterstützung desselben anführen läßt, dass dasselbe Verhältniß im Boracit (s. d.) vorkommt. Berzelius hat aber, in Betracht dieser Unwahrscheinlichkeit, die Boracit-Formel  $3 MgO \cdot 4 BO_3$  aufgelöst in  $MgO \cdot 2 BO_3 + 2 (MgO \cdot BO_3)$ , und es ist daher Grund vorhanden, beim Hydroboracit einen ähnlichen Ausweg einzuschlagen. Es kann dies auf zweierlei Art geschehen, nämlich entweder ganz analog wie beim Boracit, oder indem man das im Hydroboracit vorhandene Wasser als basisches betrachtet. Im ersten Falle erhält man die Formel:



im zweiten Falle dagegen:



Der Hydroboracit findet sich am Kaukasus in strahlig blätterigen Massen von der Härte des Gypses und einem specif. Gew. = 1,9. In erhitzten Säuren leicht lösbar. Vor dem Löthrohre giebt er die charakteristische Reaction der Borsäure. Th. S.

Hydrobromnaphta, syn. mit Aethylchlorür.

Hydrobrom-, Hydrochlor-, Hydroselensäure ff. s. Brom-, Chlor-, Selen-Wasserstoffsäure ff.

Hydrochinon, farbloses, bildet das Hauptproduct bei der trockenen Destillation der Chinasäure; entsteht außerdem aus Chinon durch Zuführung von Wasserstoff. Von Wöhler<sup>1)</sup> entdeckt und analysirt. Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4$ .

Zusammensetzung:

12 Aeq. Kohlenstoff . . .	900 . . .	65,46
6 » Wasserstoff . . .	75 . . .	5,45
4 » Sauerstoff . . .	400 . . .	29,09
	1375 . . .	100,00.

Am besten bereitet man es, indem man in eine warm gesättigte Chinonlösung, worin noch ungelöstes Chinon suspendirt seyn kann, schwefligsaures Gas leitet, bis die Lösung entfärbt oder alles Chinon aufgelöst ist. Aus 1 At. Chinon, 2 At. schwefliger Säure und 2 At. Wasser entstehen 1 At. farbloses Hydrochinon und 2 At. Schwefelsäure ( $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_4 + 2\text{SO}_2 + 2\text{HO} = \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{SO}_3$ ). Nach dem Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme krystallisirt das Hydrochinon, ohne dass die schwefelsäurehaltige Mutterlauge zersetzend darauf einwirkt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden gesammelt, einige Male mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und durch Behandeln mit Blutkohle und Umkrystallisiren gereinigt.

Es bildet farblose, sechsseitige Prismen mit schief aufgesetzter Endfläche, die sich leicht in Wasser und Alkohol, vorzüglich in der Wärme lösen. Es ist geruchlos, schmeckt süßlich und reagirt nicht auf Lackmuspapier. In einem Glasrohr erhitzt, schmilzt es schon bei gelinder Wärme, zieht sich an den Wänden hinauf und erstarrt beim Abkühlen krystallinisch. Zwischen zwei Schalen erhitzt sublimirt es in glänzenden Krystallblättern; bei plötzlichem stärkeren Erhitzen zerfällt es partiell in Chinon und grünes Hydrochinon. Mit Ammoniak färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth und beim Verdunsten bleibt eine braune huminähnliche Masse zurück.

Wird farbloses Hydrochinon in einer mäßsig concentrirten und erwärmten Lösung von essigsauerm Bleioxyd aufgelöst, so schießt beim Erkalten eine Verbindung von Hydrochinon mit essigsauerm Bleioxyd  $= (\text{PbO} \cdot \text{Ac} + \text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_4) + (\text{PbO} \cdot \text{Ac} + 3\text{aq.})$  in farblosen, schiefen rhombischen Prismen an. Bei 100° verlieren sie ihr Krystallwasser

<sup>1)</sup> Annal. d. Chem. u. Pharm. LI. 150. LXIX. 297.

und werden milchweifs, bei stärkerem Erhitzen entweicht Essigsäure, zuletzt schmelzen sie und es sublimirt farbloses Hydrochinon. Die Verbindung ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich dagegen in siedendem. Von kaltem Alkohol wird sie fast gar nicht gelöst, von heifsem aber scheint sie zersetzt zu werden, gleichwie von Aether, der schon in der Kälte Hydrochinon auszieht. Beim Vermischen der concentrirten wässerigen Lösung mit einer Lösung von Chinon scheidet sich grünes Hydrochinon aus. Wird die wässerige Lösung mit Ammoniak vermischt, so entsteht ein voluminöser, blaugelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes, schweres Pulver verwandelt, das beim Trocknen tief braun wird und nach Chinon riecht.

Mit essigsauerm Kupferoxyd verbindet sich das Hydrochinon nicht. Die Lösung färbt sich sogleich tief safrangelb und beim Erhitzen scheidet sich rothes Kupferoxydul ab, unter Verflüchtigung von Chinon.

Sehr merkwürdig sind zwei Verbindungen des farblosen Hydrochinons mit Schwefelwasserstoff, die den letzteren offenbar als solchen, wie es scheint, an der Stelle von sogenanntem Krystallwasser enthalten. Das rhomboëdische Hydrochinon-Sulphydrat,  $3(C_{12}H_6O_4) + 2HS$ , entsteht, wenn in eine ziemlich concentrirte kalte Lösung von Hydrochinon Schwefelwasserstoff geleitet wird. Die Verbindung scheidet sich sogleich in kleinen, farblosen, glänzenden Krystallen ab, und löst man diese durch gelindes Erwärmen, unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff, wieder in der Flüssigkeit auf, so schieft sie beim langsamen Erkalten in grösseren, sehr regelmässigen Rhomboëdern an. — Das prismatische Hydrochinon-Sulphydrat,  $2(C_{12}H_6O_4) + HS$ , scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine, bei ungefähr  $40^\circ$  gesättigte Lösung von Hydrochinon in kleinen, farblosen, platten Prismen ab, die sich aber in Prismen von ansehnlicher Gröfse verwandeln, wenn man die kleineren Krystalle durch Erwärmen wieder in der Flüssigkeit löst und dann langsam erkalten lässt. — Beide Verbindungen sind sich in ihrem Verhalten ganz gleich. Sie schmecken süfs und zugleich nach Schwefelwasserstoff. In trockenem Zustande sind sie ganz geruchlos, mit Wasser oder Alkohol befeuchtet riechen sie nach Schwefelwasserstoff, und beim Kochen der wässerigen Lösung mit schwefliger Säure scheidet sich Schwefel ab, mit essigsauerm Bleioxyd übergossen, bildet sich Schwefelblei, und aus der heifs filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten die schon beschriebene Verbindung von Hydrochinon mit essigsauerm Bleioxyd in vollkommen farblosen Krystallen ab.

Str.

Hydrochinon, grünes. Von Wöhler<sup>1)</sup> entdeckt und analysirt. Formel  $C_{12}H_6O_4$ .

Zusammensetzung:		
12 Aeq. Kohlenstoff . .	900,0	— 66,05
5 " Wasserstoff . .	62,5	— 4,59
4 " Sauerstoff . .	400,0	— 29,36
	1362,5	— 100,00.

Das grüne Hydrochinon entsteht aus dem farblosen, wenn diesem durch oxydirende Materien, durch Eisenchlorid, Salpetersäure, chrom-

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LI. 152.

saures Kali, salpetersaures Silberoxyd etc. 1 Aeq. Wasserstoff entzogen wird. Aus dem Chinon entsteht es durch Zuführung von 1 Aeq. Wasserstoff. Man vermischt die Chinonlösung mit so viel schwefliger Säure, Zinnchlorür oder mit einer Lösung von farblosem Hydrochinon, bis die Flüssigkeit dunkelbraunroth geworden ist, das Hydrochinon scheidet sich dann alsbald in langen, prachtvoll grünen Krystallen ab. Ebenfalls entsteht es, wenn durch eine Chinonlösung ein galvanischer Strom geleitet wird, sowie im ersten Moment der Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Chlorwasserstoffsäure auf Chinon, wobei gleichzeitig braunes Sulfohydrochinon oder braunes Chlorhydrochinon gebildet wird.

Am besten verfährt man zur Darstellung dieses schönen Körpers auf folgende Weise: Man theilt eine concentrirte warme Chinonlösung in zwei gleiche Theile, vermischt die eine Hälfte mit soviel schwefliger Säure, als gerade zur Bildung von farblosem Hydrochinon erforderlich ist (bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und noch nicht nach schwefliger Säure riecht), und vermischt beide Lösungen. Beim Erkalten scheidet sich dann das grüne Hydrochinon in langen platten Nadeln ab, deren Farbe sich am besten mit dem metallischen Grün der Goldkäfer oder der Colibrifedern vergleichen lässt.

Bei starker Vergrößerung zeigen sich die feineren Krystalle mit rothbrauner Farbe durchsichtig. Es schmilzt schon bei gelinder Hitze zu einem rothbraunen Liquidum und sublimirt dabei partiell in grünen Blättchen, ein Theil wird zersetzt unter Bildung von Chinon. Es hat einen stechenden Geschmack und einen schwachen Geruch nach Chinon. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich, in heissem löst es sich in bedeutender Menge und beim Erkalten der tief braunrothen Lösung scheidet es sich in Krystallen wieder aus. Kocht man aber die Lösung, so wird es zersetzt, es destillirt Chinon über, und die zurückbleibende Flüssigkeit enthält farbloses Hydrochinon und eine braune theerartige Substanz. In Alkohol und Aether ist das grüne Hydrochinon mit gelber Farbe leicht löslich. Ammoniak löst es mit tief grüner Farbe, die aber an der Luft schnell in eine dunkelrothbraune übergeht.

Es verbindet sich nicht, wie das farblose Hydrochinon, mit essigsaurem Bleioxyd; wird aber die weingeistige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd und einigen Tropfen Ammoniak vermischt, so entsteht ein lebhaft grüngelber Niederschlag. Durch salpetersaures Silberoxyd entsteht keine Fällung, auf Zusatz von Ammoniak wird sogleich das Silberoxyd reducirt.

Schweflige Säure verwandelt das grüne Hydrochinon in farbloses. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird es in gelbes Sulfohydrochinon verwandelt.

Str.

Hydrochrysammid s. Chrysamminsäure (Supplement).

Hydrocyanharmalin s. Harmalin S. 774.

Hydrogen, syn. mit Wasserstoff.

Hydroleinsäure, entdeckt von Fremy<sup>1)</sup>. Diese Säure bildet sich gleichzeitig mit Metolein-, Metamargarin-, Hydromargarin- und Hydromargaritinsäure bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Gemenge von öl- und margarinsäurem Lipyloxyd und nachfolgender Behandlung mit Wasser. Die Zusammensetzung der Hydroleinsäure ist eben so wenig wie die der übrigen genannten Säuren zuverlässig bekannt, weil ihre Untersuchung zu einer Zeit vorgenommen wurde, in der die Zusammensetzung weder der Margarin- noch der Oelsäure richtig gekannt war. Die Darstellungsweise dieser verschiedenen Säuren, so wie ihre Trennungsweise ist folgende:

Man setzt zu Olivenöl nach und nach dasselbe Volumen Schwefelsäurehydrat, so allmählig, dass keine Erwärmung stattfindet, da sonst unter Entwicklung von schwefliger Säure, Bräunung und Zersetzung eintritt. Die Masse wird dick und zähe, indem sich die Säure vollkommen aus dem Oele löst. Es entstehen gepaarte Verbindungen von Schwefelsäure mit Lipyloxyd, Margarinsäure und Oelsäure. Man überlässt die Mischung 24 Stunden sich selber und gießt dann unter Abkühlung das doppelte Volumen kalten Wassers hinzu. Die Glycerinschwefelsäure löst sich darin auf, die schwefelsauren Verbindungen der Oel- und Margarinsäure scheiden sich als ölige syrupartige Flüssigkeiten oben ab, wenn man zu starke Erhitzung verhindert und nicht zuviel Wasser zugesetzt hat. Man nimmt sie ab und kann sie mit sehr wenig Wasser nochmals abwaschen. Schüttelt man dieselben alsdann mit viel Wasser, so löst sich alles auf; diese Lösung schmeckt sauer, ölig, hintennach bitter. Mit Alkalien sogleich gesättigt, liefert sie beim Abdampfen eigenthümliche Salze; mit anderen Metalloxyden bilden diese Doppelsäuren, welche zu trennen bis jetzt noch nicht gelungen ist, meist in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen.

Lässt man aber die Lösung einige Zeit stehen, so trennt sich die Schwefelsäure von der Oel- und Margarinsäure und aus jeder der letzteren entsteht eine neue Säure, Metolein- (Oleonsäure, Berzelius) und die Metamargarinsäure (Paramargarinsäure, Berzelius), von denen die erstere flüssig, die zweite fest ist. Die Zersetzung ist erst nach einigen Tagen ganz vollendet. Man entfernt alsdann die wässerige Flüssigkeit, welche nur freie Schwefelsäure enthält, trocknet bei gelinder Wärme die gut mit Wasser gewaschenen Säuren, kühlt sie bis auf  $+ 10^{\circ}$  ab, presst die meiste Metoleinsäure ab und reinigt die Metamargarinsäure durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol.

Zwei andere Säuren entstehen aus dem Gemisch der schwefelsauren Oel- und Margarinsäure, wenn man ihre wässerige Lösung sogleich zum Sieden bringt: Hydroleinsäure (Paraoleonsäure, Berzelius) und Hydromargaritinsäure (Piotinsäure, Berzelius), genannt. Auch von diesen ist die erstere flüssig und leicht löslich in kaltem Alkohol, die letztere fest und beinahe unlöslich in kaltem, aber löslich in heißem Alkohol, wodurch sie sich leicht trennen lassen.

Wird die kalte Lösung des Gemisches der schwefelsauren Oel- und Margarinsäure, noch ehe ihre vollständige Zersetzung in Metolein- und Metamargarinsäure erfolgt ist, bis  $100^{\circ}$  erhitzt, so scheidet sich neben Metolein- und Hydroleinsäure eine von Fremy als eigenthümliche

<sup>1)</sup> Annalen der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig. Bd. XIX. und Bd. XX.

Säure betrachtete feste, Hydromargarinsäure (Paramargarin-Piotinsäure, Berzelius), genannte bei 60° schmelzbare, im festen Zustand milchweiße Säure aus. Dieselbe Säure erhält man durch Zusammenschmelzen von gleichen Atomgewichten von Hydromargaritin- und Metamargarinsäure, wobei sich dieselben zu dieser nicht mehr durch Lösungsmittel trennbaren Doppelsäure vereinigen. Das Nähere über die Reindarstellung und über die Eigenschaften dieser fünf Säuren findet sich in den mit ihren einzelnen Namen bezeichneten Artikeln. Hier ist daher nur noch das Specielle von der Hydroleinsäure hinzuzufügen.

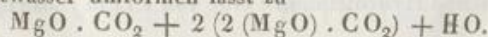
Nach Fremy reinigt man die nach oben angegebener Weise durch Zersetzung mittelst kochenden Wassers aus der Oleinschwefelsäure erhaltene Hydroleinsäure von beigemengter Hydromargaritinsäure durch Schütteln des Gemisches mit kaltem Alkohol, der die Hydroleinsäure löst, die Hydromargaritinsäure ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird 1 bis 2 Tage einer Temperatur von 0° ausgesetzt, wo die geringe Menge der mit aufgelösten Hydromargaritinsäure auskrystallisirt. Die kalt filtrirte Lösung wird verdampft und hinterlässt die Hydroleinsäure als gelbliches, schwach ätherartig riechendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Oel. Auch kann man die Säure von der Hydromargaritinsäure befreien, wenn man die kalte alkoholische Lösung durch Wasser zersetzt und das abgeschiedene Oel längere Zeit einer niedrigen Temperatur aussetzt, wobei der Rest der Hydromargaritinsäure sich ebenfalls im festen Zustande abscheidet.

Was ihre Zusammensetzung anbetrifft, so können die Formeln, welche Fremy annahm, dieselbe nicht ausdrücken, da er bei seiner Berechnung die unrichtige, damals für die Oelsäure gültige Formel zu Grunde legte. Bezieht man die von ihm erhaltenen Resultate auf die durch Gottlieb festgestellte Formel der Oelsäure, so scheinen dieselben mit der Annahme zu stimmen, dass sowohl die Hydrolein- wie die Metoleinsäure isomere Säuren sind, welche in ihre Constitution ein Aequivalent Wasser bei ihrer Entstehung aus dem ölsäuren Lipyloxyd aufgenommen haben. Hiernach wäre die Formel für die Hydroleinsäure im wasserhaltigen Zustande:  $C_{36}H_{35}O_5 = C_{36}H_{34}O_4 \cdot HO$ . Da aber seine Analysen der Säure, der Salze und die Atomgewichtsbestimmungen eine genügende Uebereinstimmung nicht eigentlich besitzen, so kann kein großer Werth den aufgestellten Formeln beigelegt werden.

Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieser Säure ist ihre Löslichkeit in kaltem Alkohol, da sie sich hierdurch, sowie durch die größere Löslichkeit ihrer Salze in Wasser von der Metoleinsäure fast allein unterscheidet. V.

### Hydrolith s. Gmelinit.

Hydromagnesit. Nach v. Kobell's Analyse besteht dies Mineral aus 3 At. Kohlensäure, 4 At. Talkerde und 4 At. Wasser, entsprechend der Formel  $4 MgO \cdot 3 CO_2 + 4 HO$ , welche sich bei Annahme von 3 At. basischem Wasser — gleich 1 At.  $(MgO)$  — und 1 At. Hydratwasser umformen lässt zu



Hiernach wäre also der Hydromagnesit zu betrachten als zusammengesetzt aus 1 At. Magnesit  $= MgO \cdot CO_2$  und einer Verbindung von



der Form  $2 (2 (\text{Mg O}) \cdot \text{CO}_2) + \text{H O}$ . Dieselbe Zusammensetzung hat eine Gruppe der künstlich dargestellten Hydro-Magnesia-Carbonate. Man sehe hierüber: die chemische Constitution der wasserhaltigen Magnesia-Carbonate in Bezug auf polymere Isomorphie <sup>1)</sup>. — Der Hydromagnesit bildet derbe Massen von strahliger oder erdiger Beschaffenheit, weißer Farbe, geringem Glanze und einem Härtegrade zwischen Gyps und Kalkspath. In Säuren ist er leicht und unter starkem Brausen löslich, gewöhnlich etwas Kieselerde zurücklassend. Findet sich im Serpentin von Kumi auf Negropont in Griechenland und zu Hobokan in New-Jersey.

Th. S.

**Hydromargarinsäure** (Paramargarin-Piotinsäure, Berzelius), von Fremy entdeckt. Wahrscheinliche Formel:  $\text{C}_{68} \text{H}_{70} \text{O}_{10} = \text{C}_{34} \text{H}_{36} \text{O}_6 + \text{C}_{34} \text{H}_{34} \text{O}_4 = \text{C}_{34} \text{H}_{35} \text{O}_5 \cdot \text{HO} + \text{C}_{34} \text{H}_{33} \text{O}_3 \cdot \text{HO}$ . Die Entstehung dieser Säure s. Art. Hydroleinsäure. Da man sie nicht allein durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Margarin, sondern auch durch directes Zusammenschmelzen von Hydromargaritin- und Metamargarinsäure erhält, so muss sie wohl als eine Doppelsäure, aus diesen beiden gebildet, betrachtet werden. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether. Aus der nicht allzu concentrirten heißen alkoholischen Lösung schießt sie bei langsamem Erkalten in warzenförmigen weißen Krystallen an, aus concentrirten Lösungen krystallisirt sie in feinen Nadeln. In der Wärme schmilzt sie und erstarrt bei  $+ 60^\circ$  zu einer krystallinischen milchweißen Masse. In höherer Temperatur verliert sie Wasser und verwandelt sich ganz in Metamargarinsäure. Die neutralen Salze der Alkalien mit dieser Säure sind, wie bei den meisten der fetten Säuren, in Wasser löslich, diejenigen, welche alkalische Erden oder schwere Metalloxyde zur Basis haben, sind in Wasser unlöslich. Die sauren Salze dieser Säure sind zu meist in heißem Alkohol löslich und krystallisiren daraus beim Erkalten in Nadeln; Zusatz von Wasser zu der heißen alkoholischen Lösung des sauren Kalisalzes scheidet aber reine Säure ab, während neutrales Salz gelöst bleibt.

V.

**Hydromargaritinsäure** (Piotinsäure), von Fremy entdeckt. Wahrscheinliche Formel:  $\text{C}_{34} \text{H}_{35} \text{O}_5 = \text{C}_{34} \text{H}_{34} \text{O}_4 \cdot \text{HO}$ . Die Bildung und Darstellung dieser Säure s. Art. Hydroleinsäure. Die damit durch die Bereitungsart vermengte Hydroleinsäure lässt sich mit kaltem Alkohol zum größten Theil leicht daraus ausziehen, da die Hydromargaritinsäure darin fast unlöslich ist. Man wäscht sie mehrmals mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohol um. So gereinigt bildet sie harte, farblose Prismen, deren Ansehen sehr verschieden von dem der übrigen fetten Säuren ist. Sie besitzt weder Geschmack noch Geruch, schmilzt in der Wärme, erstarrt bei  $+ 68^\circ$ . Bei höherer Temperatur verliert sie Wasser und Metamargarinsäure destillirt über. Ob aber diese nicht selbst theilweise zersetzt wird unter Bildung kohlenwasserstoffhaltiger Producte ist zweifelhaft, denn zur Zeit dieser Untersuchung hielt man auch die Margarin-säure für unverändert destillirbar, was bekanntlich nicht der Fall ist.

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. LXVIII, 376.

Es ist möglich, dass hierin der Grund der geringen Uebereinstimmung von Fremy's Atomgewichtsbestimmungen liegt.

Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether, kalter Alkohol nimmt nur wenig davon auf, von heissem wird sie aber sehr leicht gelöst. Ihre Salze mit alkalischer Basis sind löslich, die übrigen Salze unlöslich in Wasser, und ihr Verhalten dem der metamargarinsäuren Salze sehr ähnlich.

V.

Hydrometer s. Araeometer.

Hydrophan s. Opal.

Hydrophit s. Serpentin.

**Hydropische Flüssigkeit.** Die Flüssigkeit, welche sich bei bestimmten Krankheitsprocessen in verschiedenen Theilen des lebenden Körpers, in der Bauchhöhle, Brusthöhle, dem Unterhautzellgewebe u. s. w. nicht selten in grosser Menge ansammelt, kommt in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nahezu mit dem Blutsrum überein; sie unterscheidet sich von demselben nur durch die relativen Mengenverhältnisse ihrer Bestandtheile. Das reine hydropische Fluidum ist meistens klar, wasserhell und farblos, zuweilen gelblich oder grünlich gefärbt, selten trübe und molkenartig. Dasselbe reagirt in der Regel alkalisch, nur ausnahmsweise ist es neutral oder schwach sauer. Seine Consistenz erscheint fast immer dünnflüssig, bloß in den Cysten des Ovarium findet man es nicht selten fadenziehend, schleimig. Das specif. Gewicht schwankt von 1010 bis 1020 und darüber. Die chemischen Bestandtheile der hydropischen Flüssigkeit sind wie im Blutsrum: Wasser, Eiweiss, Extractivstoffe, Fett und Salze (Chlormetalle, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien nebst Erden). Die Quantität derselben wechselt in hohem Grade. In der Regel enthält sie bei derselben Menge von Salzen mehr Wasser und weniger organische Stoffe als das Blutsrum. Marcet fand in der Flüssigkeit einer Hydrocele: Wasser 920, Eiweiss und Extractivstoffe 71,5, Salze 8,5. v. Bibra bei Ascites: Wasser 956, Eiweiss 29, Extractivstoffe 9, Fett 7, Salze 8. Vogel dagegen bei derselben Krankheit: Wasser 988, Eiweiss 0,9, Extractivstoffe und Salze 10.

Aufser den erwähnten Bestandtheilen kommen in selteneren Fällen noch andere vor. Dahin gehört zunächst der Harnstoff, welcher bei gestörter Nierenthätigkeit zu 0,42 — 0,68 Procent gefunden wurde. Ferner Gallenfarbstoff: die Flüssigkeit erscheint dann gelblich gefärbt und lässt bei Zusatz von Salpetersäure den bekannten Farbenwechsel wahrnehmen. In den Cysten des Ovariums ist sehr oft eine durch Essigsäure fällbare und im Ueberschuss derselben unlösliche, mit dem Schleimstoff übereinkommende Materie vorhanden, welche die Ursache der fadenziehenden Consistenz ist. In der Hydroceleflüssigkeit zeigt sich das Cholesterin meistens in beträchtlicher Menge.

Endlich enthält das hydropische Fluidum zuweilen noch Faserstoff. Sie gerinnt in diesem Falle kürzere oder längere Zeit nach ihrer Entleerung.

F.

**Hydrorrhodeoretin.** In Berührung mit basischen Oxyden nimmt das Rhodeoretin (s. Jalappenharz) 1 At. Wasser auf und ver-

wandelt sich in Hydrorhodeoretin. Von Kayser <sup>1)</sup> entdeckt. Formel:  
 $C_{42}H_{36}O_{21}$ .

## Zusammensetzung:

42 Aeq. Kohlenstoff . . .	3150 . . .	55,26
36 » Wasserstoff . . .	450 . . .	7,90
21 » Sauerstoff . . .	2100 . . .	36,84
	<hr/>	
	5700 . . .	100,00.

Rhodeoretin wird in concentrirtem kaustischen Ammoniak gelöst, ein Ueberschuss von letzterem durch Abdampfen entfernt und die Lösung mit Bleiessig vermischt, wodurch ein weißer flockiger Niederschlag von Hydrorhodeoretin Bleioxyd entsteht. Dieser wird in reinem Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte, farblose, sauer reagirende Lösung lässt beim Verdampfen im Wasserbade des Hydrorhodeoretin als schwach bräunliche, amorphe Masse zurück, die im Aeußeren dem Jalappenharze ähnlich ist. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigsäure, nicht in Aether, ist geruchlos und hat einen starken, rein bitteren Geschmack. Sie sintert bei 100° zusammen und schmilzt einige Grade darüber zu einer gelben Flüssigkeit. Auf Platinblech erhitzt, verbrennt das Hydrorhodeoretin mit heller, etwas rufsender Flamme. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt, wobei es sich ebenso wie das Rhodeoretin schön carminroth färbt. In kalter Salpetersäure ist es ohne Zersetzung löslich.

Die wässerige Lösung des Hydrorhodeoretins wird nicht durch die neutralen Salze der alkalischen Erden und Metalloxyde gefällt. Basisches essigsaures Bleioxyd erzeugt einen weißen Niederschlag =  $2PbO$ .  
 $C_{42}H_{36}O_{21}$ .

Die Barytverbindung,  $BaO \cdot 2 C_{42}H_{36}O_{21}$ , durch Sättigen einer Hydrorhodeoretin-Lösung mit Barytwasser und Verdunsten zur Trockne erhalten, bildet ein im Wasser und Alkohol leicht lösliches weißes Pulver.

Die Kaliverbindung,  $KO \cdot 3 C_{42}H_{36}O_{21}$ , erhält man durch Auflösen von Rhodeoretin oder Hydrorhodeoretin in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Kali, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Alkohol, welcher beigemengtes kohlensaures Kali zurücklässt. Die weingeistige Lösung reagirt neutral und hinterlässt beim Verdampfen die Verbindung als amorphe, gelblich gefärbte Masse.  
*Str.*

Hydrotalkit. Ein im Serpentin von Snarum in Norwegen vorkommendes Mineral, welches Hochstetter zusammengesetzt fand aus 10,54 Kohlensäure, 12,00 Thonerde, 6,90 Eisenoxyd, 36,30 Talkerde, 32,66 Wasser und 1,20 unlöslichem Rückstand. Dies entspricht nahe 3 At. Kohlensäure, 2 At. Thonerde und Eisenoxyd, 12 At. Talkerde und 24 At. Wasser, führt aber zu keiner wahrscheinlichen Formel, weshalb Berzelius geneigt ist, den Hydrotalkit für ein Gemenge anzusehen. Möglicherweise ist derselbe ein verunreinigtes Talkerdehydrat von der Form  $MgO \cdot 2HO$  oder  $MgO \cdot 3HO$ . In Säuren unter schwachem Brausen löslich.  
*Th. S.*

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LI. 90.

Hydrothiocarbonsäure, syn. mit Kohlenschwefelwasserstoffsäure.

Hydrothiocyansäure, syn. mit Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Hydrothionäther, syn. mit Aethylsulfuret.

Hydrothionige Säure, i. e. schwefelhaltige Schwefelwasserstoffsäure.

Hydrothionsäure, syn. mit Schwefelwasserstoffsäure.

Hydroxalsäure, syn. mit Zuckersäure.

Hydroxanthinsäure, syn. mit Xanthogensäure s. Aethersulfokohlensäure (Supplement).

Hydurilsäure. Zersetzungsproduct der Harnsäure, von Schlieper <sup>1)</sup> entdeckt. Formel:  $2 \text{HO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_9$ .

Zusammensetzung:

12 Aeq. Kohlenstoff . .	900,0	34,70
5 » Wasserstoff . .	62,5	2,40
3 » Stickstoff . .	525,0	20,47
11 » Sauerstoff . .	1100,0	42,43
	<hr/>	
	2587,5	100,00

Sie wurde bei der Oxydation von Harnsäure mit Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. einmal zufällig erhalten, spätere Versuche, sie wieder hervorzubringen, blieben ohne Erfolg. Die vom gebildeten Alloxan abgegossene Mutterlauge wurde in gelinder Wärme concentrirt, die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter gesammelt und durch Behandeln mit Thierkohle gereinigt. Sie waren das saure Ammoniak Salz der Hydurilsäure. Diese Verbindung kann selbst durch siedende concentrirte Salzsäure nicht zerlegt werden, sie wurde deshalb mit Kali bis zur Austreibung des Ammoniaks gekocht und die Hydurilsäure durch Uebersättigen mit Salzsäure abgeschieden.

Sie bildet ein weißes, lockeres, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver, das in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber in heißem Wasser auflöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie ohne Schwärzung aufgenommen und kann durch Wasser theilweise wieder gefällt werden. Heiße verdünnte Salpetersäure verwandelt sie unter Gasentwicklung in eine neue Säure, die Schlieper Nitrohydurilsäure ( $\text{C}_8 \text{H}_2 \text{N}_3 \text{O}_{14}$ ) nennt. Diese weicht im Aeußeren kaum von der Hydurilsäure ab, und auch zu Wasser, Alkohol und Schwefelsäure verhalten sich beide Säuren ähnlich; die Nitrohydurilsäure löst sich aber in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung und kann durch Wasser wieder abgeschieden worden. Trocken erhitzt verbrennt sie wie Schießpulver.

Die Hydurilsäure zerlegt in der Wärme die kohlensauren Alkalien, und bildet neutrale Salze unter Austreibung der Kohlensäure.

<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LVI. 11.

Das neutrale Ammoniaksalz,  $2 \text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_9 + \text{aq}$ , krystallisirt in langen, plattgedrückten, silberglänzenden Nadeln, die sich ziemlich leicht in Wasser lösen. Beim Vermischen der Lösung mit Säuren fällt das saure Ammoniaksalz in feinen weissen Nadeln nieder.

Neutrales hydrilsaures Natron,  $2 \text{NaO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_9 + 5 \text{aq}$ , ist ein weisses krystallinisches Pulver, das sich ziemlich leicht in Wasser löst und bei  $100^\circ$  sein Krystallwasser verliert.

Hydrilsaures Silberoxyd,  $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{12} \text{H}_3 \text{N}_3 \text{O}_9$ , durch wechselseitige Zersetzung von neutralem hydrilsaurem Ammoniumoxyd mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten, bildet einen weissen Niederschlag, der beim Trocknen grau wird.

Str.

## Hygroceramen s. Alcarazas.

**Hygrometrie.** Die Hygrometrie hat zur Aufgabe: die Bestimmung der Spannkraft und Menge des Wasserdampfes, welcher zu irgend einem Zeitpunkte in einem gegebenen Luftraume wirklich enthalten ist, so wie die Vergleichung dieser Dampfmenge mit derjenigen, die zu derselben Zeit in demselben Raume enthalten seyn könnte (vergl. Bd. I. S. 566).

Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Verfahrungsweisen ersonnen. Alle setzen sie eine richtige Tafel über die Spannkraft des Wasserdampfes beim Sättigungszustande der Luft für die in der Atmosphäre vorkommenden Temperaturen voraus.

Ueber die größten Spannungen des Dampfes im leeren Raume kennt man eine große Anzahl Untersuchungen, über welche das Wichtigste, was zur Zeit der Abfassung des Artikels *Dampf* (Bd. II. S. 437) bekannt war, dort mitgetheilt ist. Seitdem haben sich Magnus<sup>1)</sup> und Regnault<sup>2)</sup> fast gleichzeitig mit diesem so wichtigen Gegenstande beschäftigt. Wir lassen die von diesen beiden Physikern für Temperaturen unter  $100^\circ$  gewonnenen Resultate hier folgen, weil sie bei der großen Uebereinstimmung, welche sie zeigen, mehr als alle früher bekannt gewordenen Angaben, eine sichere Stütze für hygrometrische Untersuchungen zu werden, versprechen.

Spannkraft des Wasserdampfes in Millimetern von  $-32^\circ$  bis zu  $+100^\circ \text{C}$ .

Temperatur.	Regnault.		Magnus. Spannkraft.	Temperatur.	Regnault.		Magnus.	
	Spannkraft.	Unterschied.			Spannkraft.	Unterschied.	Spannkraft.	Unterschied.
- 32	0,310			- 19	0,916	0,075	0,999	0,083
- 31	0,336	0,026		- 18	0,996	0,080	1,089	0,090
- 30	0,365	0,029		- 17	1,084	0,088	1,186	0,097
- 29	0,397	0,032		- 16	1,179	0,095	1,290	0,104
- 28	0,431	0,034		- 15	1,284	0,105	1,403	0,113
- 27	0,468	0,037		- 14	1,398	0,114	1,525	0,122
- 26	0,509	0,041		- 13	1,521	0,123	1,655	0,130
- 25	0,553	0,044		- 12	1,656	0,135	1,796	0,141
- 24	0,602	0,049		- 11	1,803	0,147	1,947	0,151
- 23	0,654	0,052		- 10	1,963	0,160	2,190	0,162
- 22	0,711	0,057		- 9	2,137	0,174	2,284	0,175
- 21	0,774	0,063		- 8	2,327	0,190	2,471	0,187
- 20	0,841	0,067	0,916	- 7	2,533	0,206	2,671	0,200

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. Bd. 61. S. 225.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. Ergänzungsband II. S. 119.

Temperatur.	Regnault.		Magnus.		Temperatur.	Regnault. Spannkraft.	Magnus. Spannkraft.
	Spannkraft.	Unterschied.	Spannkraft.	Unterschied.			
— 6	2,758	0,225	2,886	0,215	49	87,499	87,494
— 5	3,004	0,246	3,115	0,229	50	91,982	91,965
— 4	3,271	0,267	3,361	0,246	51	96,661	96,630
— 3	3,553	0,282	3,624	0,263	52	101,543	101,497
— 2	3,879	0,326	3,905	0,281	53	106,636	106,572
— 1	4,224	0,345	4,205	0,300	54	111,945	111,864
0	4,600	0,376	4,525	0,320	55	117,478	117,378
+ 1	4,940	0,340	4,867	0,342	56	123,244	123,124
2	5,302	0,362	5,231	0,364	57	129,251	129,109
3	5,687	0,385	5,619	0,388	58	135,505	135,341
4	6,097	0,410	6,032	0,423	59	142,015	141,829
5	6,534	0,437	6,471	0,439	60	148,791	148,579
6	6,998	0,464	6,939	0,468	61	155,839	155,603
7	7,492	0,494	7,436	0,497	62	163,170	162,908
8	8,017	0,525	7,964	0,528	63	170,791	170,502
9	8,574	0,557	8,525	0,561	64	178,714	178,397
10	9,165	0,591	9,126	0,601	65	186,945	186,601
11	9,792	0,627	9,751	0,625	66	195,496	195,124
12	10,457	0,665	10,421	0,670	67	204,376	203,975
13	11,162	0,705	11,130	0,709	68	213,596	213,166
14	11,908	0,746	11,882	0,752	69	223,165	223,706
15	12,699	0,791	12,677	0,795	70	233,093	232,606
16	13,536	0,837	13,519	0,842	71	243,393	242,877
17	14,421	0,885	14,409	0,890	72	254,073	253,530
18	15,357	0,936	15,351	0,942	73	265,147	264,577
19	16,346	0,989	16,345	0,994	74	276,624	276,029
20	17,391	1,045	17,396	1,051	75	288,517	287,898
21	18,495	1,104	18,505	1,109	76	300,838	300,193
22	19,659	1,164	19,675	1,170	77	313,600	312,934
23	20,888	1,229	20,909	1,234	78	326,811	326,127
24	22,184	1,296	22,211	1,302	79	340,488	339,786
25	23,550	1,366	23,582	1,371	80	354,643	353,926
26	24,988	1,438	25,026	1,446	81	369,287	368,558
27	26,505	1,517	26,547	1,521	82	384,435	383,697
28	28,101	1,596	28,148	1,601	83	400,101	399,357
29	29,782	1,681	29,832	1,684	84	416,298	415,552
30	31,548	1,766	31,602	1,770	85	433,041	432,295
31	33,406	1,858	33,464	1,862	86	450,344	449,603
32	35,359	1,953	35,419	1,955	87	468,221	467,489
33	37,411	2,052	37,473	2,054	88	486,687	485,970
34	39,565	2,154	39,630	2,167	89	505,759	505,060
35	41,827	2,262	41,893	2,263	90	525,450	524,775
36	44,201		44,268		91	545,778	545,133
37	46,691		46,758		92	566,757	566,147
38	49,302		49,368		93	588,406	587,836
39	52,039		52,103		94	610,740	610,217
40	54,906		54,969		95	633,778	633,305
41	57,910		57,969		96	657,535	657,120
42	61,055		61,109		97	682,029	681,683
43	64,346		64,396		98	707,280	707,000
44	67,790		67,833		99	733,305	733,100
45	71,391		71,427		100	760,000	760,000
46	75,158		75,185				
47	79,093		79,111				
48	83,204		83,212				

In der Luft zeigen die Wasserdämpfe beim Sättigungszustande dieselbe Spannkraft wie im leeren Raume. Die Richtigkeit dieses, von den Physikern längst, wenigstens als annähernd wahr angenommenen Satzes ist neuerdings von Regnault durch mit

grofser Sorgfalt ausgeführte Versuche bestätigt worden <sup>1)</sup>. Die von ihm für den Wasserdampf in der Luft gefundenen Spannungen zeigen sich zwar durchgängig etwas kleiner als im leeren Raume; allein der Unterschied ist so gering, dass Regnault selbst geneigt ist, denselben einem constanten Beobachtungsfehler zuzuschreiben.

So oft demnach ein gegebener Luftraum bei bekannter Temperatur mit Wasserdampf gesättigt ist, erfährt man die Spannkraft desselben unmittelbar aus der vorstehenden Tafel. Will man nun auch für die bei dieser Temperatur ( $t'$ ) gefundene Spannkraft ( $p'$ ) das Gewicht von 1000 C. C. Dampf berechnen, so hat man nur in der Gleichung

$$d' = d \frac{p' (1 + \alpha t)}{p (1 + \alpha t')} \quad (\text{Bd. II., S. 455});$$

für  $\alpha$  den Ausdehnungscoefficienten der Gase durch die Wärme, ferner  $t = 0$ ;  $p = 760$  und  $d = 0,80557$  = dem Gewichte von 1000 C. C. Wasserdampf bei  $0^\circ$  und 760 Millim. Pressung zu setzen. Man findet dann das gesuchte Gewicht  $d'$  in Grammen ausgedrückt:

$$= \frac{p'}{943,4 (1 + 0,00366 t')} (\alpha).$$

Die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes, so wie desjenigen der Ausdehnung gasförmiger Körper, zur Bestimmung der Dichtigkeitsveränderungen gesättigter Wasserdämpfe, ist zwar allerdings nicht in aller Strenge richtig. Der Fehler, der hierdurch begangen wird, ist jedoch nach den neuesten Erfahrungen über diesen Gegenstand (Regnault) innerhalb der Gränzen der in der Atmosphäre vorkommenden Temperaturen sehr gering, und kann unbeachtet bleiben.

Nur selten ist die Luft mit Wasserdampf gesättigt. Um die Spannkraft oder Menge desselben kennen zu lernen, bedarf es daher gewöhnlich der Anstellung besonderer Versuche und Messungen. Mit dem Worte Hygrometer bezeichnet man jede, zu derartigen Messungen geeignete Geräthschaft.

**Brunner's Hygrometer.** Die Menge der Luftfeuchtigkeit kann direct bestimmt werden, indem man ein abgemessenes Volum Luft durch ein Glasrohr leitet, welches Asbest oder gröblich zerstoßenen Bimstein enthält, den man mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet hat. Die Luft, während sie durch dieses Rohr geht, wird vollkommen ausgetrocknet. Der Gewichtsunterschied des letzteren vor und nach dem Versuche giebt daher unmittelbar die gesuchte Dampfmenge. Diese Methode ist zuerst von Brunner angewendet worden <sup>2)</sup>.

Die zur Ausführung derselben erforderliche Geräthschaft besteht aus zwei Uförmigen Röhren von 0,18 Metern Höhe, voll gröblich zerstoßenen Bimsteins, getränkt mit Schwefelsäure. Beide verbunden sind bestimmt, die Feuchtigkeit der durchgehenden Luft vollständig aufzusaugen. Schon die erste ist gewöhnlich zu diesem Zwecke hinreichend; die zweite muss aber der Sicherheit wegen und zur Controle zugefügt werden. Den Durchgang einer messbaren Menge atmosphärischer Luft bewerkstelligt man mittelst eines geräumigen Sauggefäßes (Aspirators) von wenigstens 20—30 Litre Inhalt, nach Art des Bd. I., Taf. II., Fig. 4 abgebildeten Aspirators. Der obere Boden ist mit zwei Oeffnungen

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. B. 65. S. 136.

<sup>2)</sup> Pogg. Annal. B. 29. S. 274.

versehen, durch deren eine im Thermometer mit einem Kork luftdicht eingesetzt ist. In die andere Oeffnung mündet, ebenfalls durch einen Kork luftdicht eingekittet, eine rechtwinklich gebogene Glasröhre, an deren äusserem Ende jene beiden Uförmig gestalteten gewogenen Röhren befestigt werden, und die man zum Theil mit Chlorcalcium füllt, um zu verhindern, dass durch sie Feuchtigkeit aus dem mit Wasser gefüllten Behälter zu den Schwefelsäure enthaltenden Röhren gelangt. Der als Aspirator dienende Wasserbehälter hat dicht über dem unteren Boden eine durch einen Hahn verschließbare Ansatzröhre mit verengter Mündung, aus der beim Oeffnen des Hahns das Wasser in demselben Maasse ausfließt, als durch die Uförmigen Röhren Luft von außen oben nachdringt.

Der Aspirator kann nach Bequemlichkeit in einem Zimmer aufgestellt seyn. Dann muss aber die Luft mit Hülfe eines Leitungsrohrs unmittelbar an dem Orte geschöpft werden, dessen Feuchtigkeitszustand untersucht werden soll. An demselben Orte bestimmt man das Temperaturmittel  $t$  während der Dauer des Versuchs. Die Temperatur im Innern des Sauggefäßes  $t'$ , so wie der Barometerstand  $b$  werden erst zu Ende des Versuchs aufgezeichnet.

Während der Aspirator in Wirksamkeit ist, wird die äußere Luft aufgesogen und, indem sie durch die Trockenröhre streicht, ihres Wassergehaltes beraubt. Das ausgeströmte Wasser, abgewogen und auf seine Dichtigkeit bei  $4^{\circ}$  reducirt, giebt das Volum  $V$  der in den Aspirator eingedrungenen Luft. Diese Luft ist mit Feuchtigkeit bei der Temperatur von  $t'^{\circ}$  gesättigt; um ihr Zeit zu lassen, sich mit dem Drucke der äußeren Luft ins Gleichgewicht zu setzen, dürfen die Trockenröhren erst einige Minuten nach dem Abschlusse des unteren Hahns abgenommen werden.

Es sey  $f$  die Spannkraft des Dampfes in der Atmosphäre,  $f'$  die Spannkraft des gesättigten Dampfes bei  $t'^{\circ}$ ,  $b - f'$  die Spannkraft der trockenen Luft im Aspirator. Dieselbe Luft im Freien war für sich nur dem Drucke  $b - f$  ausgesetzt. Daher das Volum der aufgesogenen Luft, wenn man zugleich berücksichtigt, dass sie aufsen die Temperatur  $t$  besafs:

$$V \cdot \frac{b - f'}{b - f} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t'}$$

Denselben Umfang hatte der in den Trockenröhren verdichtete Wasserdampf. Sein aus der Gewichtszunahme dieser Röhren gefundenes Gewicht sey  $D$ , so ist das Gewicht von 1000 C. C. Dampf bei  $t'^{\circ}$  und der Spannung  $f'$ :

$$\frac{1000 D}{V} \cdot \frac{b - f'}{b - f} \cdot \frac{1 + \alpha t'}{1 + \alpha t} = \frac{f}{943,4 (1 + \alpha t)}$$

Das zweite Glied dieser Gleichung ist nach Formel ( $\alpha$ ) bestimmt. Wenn nämlich diese Formel schon erfahrungsmässig Geltung hat, um das Gewicht gesättigter Dämpfe zu berechnen, so ist ihre Anwendbarkeit für ungesättigte Dämpfe um so mehr gerechtfertigt. Man findet hiernach die Spannkraft des atmosphärischen Wasserdampfes bei  $t'^{\circ}$  Temperatur:

$$f = 943400 \frac{D}{V} \cdot \frac{b - f'}{b - f} \cdot (1 + \alpha t')$$

Durch die Brunner'sche Methode lässt sich die mittlere Spannkraft und Menge des Dampfes in der Luft, während der Dauer eines



Versuchs, mit jeder zu wünschenden Schärfe erlangen; allein die Ausführung ist etwas umständlich und zeitraubend; daher dieses Verfahren sich weniger zu laufenden Versuchen, als zum Studium des Ganges anderer Hygrometer empfiehlt.

**Daniell's Hygrometer.** Wenn die atmosphärische Luft bei unverändertem Barometerstande langsam erkaltet, so kühlen sich auch die Dämpfe ab, welche sie enthält und nähern sich dadurch ihrem Sättigungspunkte, ohne dass ihre Spannkraft sich ändern kann, bis sie endlich bei fortwährendem Sinken der Temperatur ein Maximum ihrer Dichtigkeit (den Sättigungspunkt) erreichen. Dieser Temperaturpunkt, bei welchem also, wenn er die herrschende Temperatur bezeichnete, die Atmosphäre gerade mit Dampf gesättigt seyn würde, hat den Namen Thaupunkt erhalten, weil Abkühlung unter denselben eine theilweise Verdichtung zu tropfbarer Flüssigkeit (einen Thauiederschlag) bewirkt.

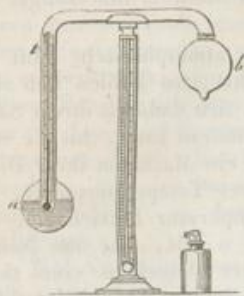
Kennt man die herrschende Temperatur und den Thaupunkt, so ergiebt sich die Spannkraft des wirklichen und möglichen Dampfgehaltes der Luft unmittelbar aus den Tabellen. Der absolute und relative atmosphärische Feuchtigkeitszustand lässt sich dann leicht berechnen (Bd. I. S. 567).

Diesen Weg zur Bestimmung der Luftfeuchtigkeit hat zuerst Dalton eingeschlagen. Er bediente sich dazu eines Verfahrens, das früher schon Le Roy empfohlen hatte. Ein Glas oder besser ein silberner Becher wird mit kaltem, nach Erforderniss durch Eis oder auflösliche Salze abgekühltem Wasser gefüllt und ein recht empfindliches Thermometer hineingestellt. Die Kälte der abgekühlten Gefäßwand theilt sich der umgebenden Luft mit, ihre Temperatur sinkt und bald gelangt der in ihr verbreitete Dampf auf seinen Sättigungspunkt. So wie sich jetzt ihre Temperatur noch weiter erniedrigt, kann sich nicht aller Dampf mehr gasförmig erhalten, ein Theil wird verdichtet und setzt sich als Thau an der kalten Wand des Bechers ab. Gesetzt, die Temperatur der Luft sei  $16^{\circ}$  und das Thermometer im Wasser zeige  $8^{\circ}$  in dem Augenblicke, da der Becher mit einem zarten, aber noch deutlich sichtbaren Anfluge von Feuchtigkeit überzogen wird. Man giesse das Wasser in ein anderes ähnliches Gefäß, dessen Wände noch ganz trocken und rein sind. Angenommen, es bilde sich nicht mehr die geringste Spur eines Thauiederschlags und das eingetauchte Thermometer zeige  $9^{\circ}$ , so muss der Thaupunkt niedriger als  $9^{\circ}$ , aber höher als  $8^{\circ}$  liegen.  $8,5^{\circ}$  ist ein genäherter Werth dafür. Nun ist die der Temperatur  $16^{\circ}$  zugehörige Spannung des Dampfes im Sättigungszustande 13,536 Millimeter, für  $8,5^{\circ}$  findet man 8,280 Millimeter. Dieselbe Spannkraft besitzt aber dieser bei  $8,5^{\circ}$  gesättigte Dampf auch bei  $16^{\circ}$ , weil er sich in der Atmosphäre, während er sich erwärmte, frei ausdehnen konnte. Der relative Wassergehalt der Luft am Beobachtungsorte wird folglich durch die Zahl  $\frac{8,280}{13,536} = 0,61$  ausgedrückt, d. h. sie enthält 61 Proc. der Wassermenge, welche sie bei der herrschenden Temperatur aufzunehmen vermochte.

Das beschriebene Verfahren ist mit Beibehaltung des Princips von den Physikern auf verschiedene Weise abgeändert worden. Den meisten und dauerndsten Beifall erwarb sich eine von Daniell erdachte, und

nach ihm benannte Geräthschaft, Fig. 116. Sie besteht aus zwei Glaskugeln *a* und *b*, die durch eine weite gekrümmte Röhre verbunden sind. Beide sind luftleer und *a* ist zur Hälfte mit Aether gefüllt, in welchen das Behälter eines sehr empfindlichen Thermometers taucht, welches in der Röhre eingeschlossen ist. *b* ist mit Mousselin umgeben.

Fig. 116.



Träufelt man etwas Aether auf diese Hülle, so hat die hierdurch bewirkte Abkühlung der Kugel *b* eine Verdichtung des im inneren Raum derselben enthaltenen oder in diesen Raum eindringenden Dampfes zur Folge. Daher Verdampfung der Flüssigkeit in *a* und allmähliches Erkalten derselben. Der Thaupunkt wird endlich erreicht, überschritten und eine dünne Lage Flüssigkeit an der Kugel abgesetzt. Um die erste Bildung derselben sichtbarer zu machen, pflegt man die Kugel *a* entweder ganz oder doch in der Höhe des Thermometer-Behälters zu vergolden oder zu versilbern. — Ein gleichgehendes Thermometer, an demselben Apparate angebracht, zeigt die Lufttemperatur.

Regnault hebt an dem Daniell'schen Hygrometer mehrere Uebelstände hervor. Der Aether in der Kugel *a* zeigt in seinen verschiedenen Schichten beträchtliche Temperaturunterschiede. Theils hierdurch, theils wegen unvollkommener Leitfähigkeit des Glases ist das eingeschlossene Thermometer kein ganz verlässlicher Anzeiger derjenigen Temperatur, welche den ersten Thanniederschlag bewirkt.

Die Handhabung des Apparats erfordert eine lange Anwesenheit des Beobachters nahe bei demselben; was nicht ohne Einfluss auf die Feuchtigkeit und die Temperatur der Luft bleiben kann.

Das Instrument ist überdies nicht in allen Fällen anwendbar. Denn bei hoher Temperatur und trockener Luft ist es unmöglich auf der Kugel *a* einen Thau hervorzurufen, selbst wenn man große Mengen Aether auf die Kugel *b* schüttet.

Regnault<sup>1)</sup> schlägt daher den Physikern ein anderes Instrument vor, welches von diesen Mängeln frei ist; dessen Gebrauch übrigens Döbereiner weit früher, nämlich schon im Jahre 1822, anempfohlen hat.

Ein Gefäß von dünnem Silberblech, polirt und in Fingerhutsform, 45 Millimet. hoch, 20 Millimet. weit, passt drang auf ein an beiden Enden offenes Glasrohr, welches seitwärts eine Oeffnung besitzt, an die sich ein Bleirohr schließt. Die obere Oeffnung des Glasrohrs ist durch einen Kork geschlossen, der den Stiel eines Thermometers hindurchlässt, dessen Behälter sich mitten im Silbernapf befindet. Ein dünnes Glasrohr geht durch denselben Pfropf bis auf den Boden des Napfs. Man schüttet Aether oder Weingeist in diesen letzteren, verschließt die obere Oeffnung und treibt durch die bis auf den Boden hinreichende feine Röhre Luft ein; entweder mit dem Munde oder mittelst einer mit Luft gefüllten Blase, oder mittelst eines mit dem Ende des Bleirohrs verbundenen Saugapparates.

Die eingetriebene Luft geht durch den Aether, dessen Temperatur dadurch sehr bedeutend erniedrigt und sogar unter  $0^{\circ}$  gebracht werden kann. Man hat es übrigens bei einiger Uebung ganz in der Gewalt, die Stärke der Abkühlung nach Belieben zu leiten. Die gebildeten Aetherdämpfe bleiben in dem Aspirator oder werden doch durch das Bleirohr hinlänglich weit von dem Hygrometer fortgeführt. Die Temperaturerniedrigung kann mittelst eines Fernrohrs beobachtet werden.

Der Gebrauch dieses Instruments, gleich wie der des Daniell'schen Hygrometers und aller auf demselben Principe beruhenden Vorrichtungen, erfordert stets die Anstellung eines Versuchs, der Zeit in Anspruch nimmt. Diese Methode ist daher wenig geeignet, um den Feuchtigkeitszustand der Luft für einen verlangten Zeitpunkt zu erfassen. Einen wesentlichen Vorzug in dieser Beziehung bietet das Thermo-Hygrometer, auch Psychrometer genannt.

**Psychrometer.** Von zwei ganz gleichgehenden in Fünftel-Grade getheilten Thermometern, die neben einander an demselben Gestelle befestigt sind, ist das Behälter des einen mit Mousselin umhüllt, der über und unter dem Behälter zusammengebunden, in Form eines Stranges in ein kleines mit reinem Wasser angefülltes Glasgefäß hinabreicht. Der Mousselin saugt die Flüssigkeit auf und erhält dadurch das Thermometer-Gefäß ungeachtet der eintretenden Verdunstung fortwährend benetzt. Dabei erniedrigt sich aber seine Temperatur, um so mehr, je rascher die Verdunstung vor sich geht, d. h. je trockener die Luft ist. Zuletzt wenn der fortdauernde Verlust an Wärme sich mit dem Zufluss von Aufsen (der in Folge der Abkühlung eintreten muss) ins Gleichgewicht gesetzt hat, muss das benetzte Thermometer eine beständige Temperatur annehmen: die der herrschenden Temperatur und Feuchtigkeits-Beschaffenheit der Luft entsprechende Verdunstungskälte. Von diesem Augenblick an beruht die Fortdauer der Verdunstung hauptsächlich auf derjenigen Wärme, welche das Wasser von der umgebenden Luftschicht empfängt, und die es mit dem Dampfe wieder zurückgibt. Die Luft sättigt sich mit diesem Dampfe, während ihre Temperatur bis zur Verdunstungskälte herabsinkt. Die freie Wärme welche sie verlor, kommt also derjenigen gleich, die sie als gebundene Wärme wieder erhielt. Aus dem Wärmeverlust eines jeden mit dem nassen Thermometer in Berührung kommenden Lufttheilchens, eines Verlustes, wofür der Unterschied des Standes des trockenen und nassen Thermometers ( $t - t'$ ) den Maafstab giebt, lässt sich daher die Dampfmenge berechnen, welche dieses Lufttheilchen (z. B. die Gewichtseinheit) noch aufnehmen musste, um den Sättigungspunkt zu erreichen. Hieraus kann alsdann der wirkliche Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder die entsprechende Spannkraft leicht abgeleitet werden.

Als bekannt vorausgesetzt wird: die gebundene Wärme des Wasserdampfes ( $\lambda$ ); die Dichtigkeit desselben ( $\delta$ ); die spezifische Wärme der trockenen Luft ( $\gamma$ ) und die des Dampfes ( $\alpha$ ); der Barometerstand ( $b$ ); die der Verdunstungskälte  $t'$  entsprechende Spannkraft gesättigten Wasserdampfes ( $f'$ ).

August, der diese Rechnung zuerst mit vollständiger Berücksichtigung aller zusammentreffenden Einflüsse ausgeführt hat, giebt für die Spannkraft des in der Luft enthaltenen Dampfes die Formel: <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Pogg. Annal. B. 5. S. 89.

$$x = \frac{1 + \frac{\gamma}{\delta\lambda} (t-t')}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} (t-t')} f' - \frac{\frac{\gamma}{\delta\lambda} (t-t')}{1 + \frac{\alpha}{\lambda} (t-t')} b. \quad (1)$$

Indem er dann  $\lambda = 550$ ;  $\delta = 0,6235$ ;  $\gamma = 0,2669$  und  $\alpha$  annäherend  $= \gamma$  setzte und alle sehr kleinen Gröfsen vernachlässigte, erhielt er:

$$x = f' - 0,00077832 (t-t') b. \quad (2)$$

wo  $b$  den auf  $0^\circ$  des Quecksilbers reducirten Stand des Barometers bedeutet.

August selbst, Kämtz und Andere haben, um die Brauchbarkeit der Formel (2) zu prüfen, vergleichende Versuche mit dem Psychrometer und Daniell's Hygrometer angestellt und erhielten im Allgemeinen befriedigende Resultate. Gleichwohl bedurfte die Formel in theoretischer Beziehung einer Berichtigung, da wie man sieht, August die gebundene Wärme des Dampfes als einen beständigen Werth angenommen hat. Setzt man nun mit Regnault  $\lambda = 610 - t'$ ;  $\delta = 0,622$ , so

$$\text{wird } x = f' - \frac{0,429 (t-t')}{610-t'} b. \quad (3)$$

eine Formel, die, obschon vom theoretischen Standpunkte betrachtet richtiger als die vorhergehende, mit der Erfahrung weniger übereinstimmt. Sie liefert stets etwas zu große Spannkraft.

Die ihr zu Grunde liegende Rechnung stützt sich auf zwei Voraussetzungen, welche nicht in aller Strenge als richtig angenommen werden können; dass nämlich die das nasse Thermometer umspülende Luft sich vollständig mit Dampf sättige, und dass alle hierzu verwendete Wärme von der Luft selbst genommen werde. Aber abgesehen davon, dass beide Voraussetzungen nicht ganz richtig sind, muss der hierdurch begangene Fehler je nach der Schnelligkeit der Luftbewegung und der Beschaffenheit der Wärme strahlenden Umgebung veränderlich seyn. Die in der Rechnungsformel enthaltene Constante bedarf daher für jeden Standort des Thermo-Hygrometers einer Berichtigung durch Vergleichung mit Daniell's oder Brunner's Hygrometer.

Die Formel (2) empfiehlt August insbesondere für den Fall, dass das Instrument frei steht und bei bewegter Luft doch keinem heftigen Winde ausgesetzt ist.

Absorptions-Hygrometer, insbesondere das Haar-Hygrometer. Alle Körper ohne Ausnahme besitzen das Vermögen, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen, mehr oder weniger, je nach ihrer äusseren Beschaffenheit und Verwandtschaft zum Wasser. Manche Stoffe, wie concentrirte Schwefelsäure, Chlorcalcium, Aetzkalk u. a. m. saugen dasselbe mit solcher Begierde auf, dass man sie bekanntlich benutzen kann, um die Luft auszutrocknen. Bei der Mehrzahl der Körper gehört diese Einwirkung auf das Wassergas zu der Classe der Adhäsions- und Absorptions-Erscheinungen und richtet sich nach dem relativen Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre. In ganz feuchter Luft, gleichgültig bei welcher Temperatur, nehmen alle derselben ausgesetzte Körper nach und nach das ihrer besonderen (hygroskopischen) Beschaffenheit entsprechende Maximum von Wasser auf; sie sättigen sich damit. Entfernt sich der Feuchtigkeitszustand der Atmosphäre vom Sättigungspunkte, so ver-

lieren auch die darin befindlichen Körper von ihrem Wassergehalte; sie trocknen so lange, bis ihr Absorptionsvermögen mit dem Expansivvermögen des eingesogenen Wassergases wieder im Gleichgewicht steht. In ganz trockener Luft, ihre Temperatur sey hoch oder niedrig, geht allmählig alles Wasser fort, das ein Körper eingesogen hatte. Temperaturhöhe hat nur das voraus, dass sie den Austrocknungsprocess beschleunigt.

Mittelst eines Stromes trockener und zumal erwärmter Luft lassen sich daher die Körper eben so vollständig austrocknen, als mit Hülfe concentrirter Schwefelsäure unter der Luftpumpe. In einem Strome wasserhaltiger Luft, auch wenn man sie erwärmt, trocknen die Körper niemals ganz aus. Doch vermehrt die Wärme die relative Trockenheit der Luft und befähigt sie dadurch, anderen Körpern einen grösseren Theil ihres Wassers zu entziehen.

Durch Wärme allein ohne Luftwechsel verlieren die Körper nur sehr unvollständig die ihnen anhängende Feuchtigkeit. Es ist einleuchtend, dass die hygroskopische Feuchtigkeit, welche die Körper aufnehmen, je nach dem Feuchtigkeitszustande der Luft und der Temperatur kleine Aenderungen ihres Gewichts herbeiführen muss, die häufig, z. B. bei genauem Abwiegen grosser Glasgefässe, nicht unbeachtet bleiben dürfen.

Viele Körper vergrößern durch Aufnahme des Luftwassers sehr bemerkbar ihren Umfang, und schwinden wieder, wenn sie es verlieren. Sie verändern daher ihren Umfang in dem einen oder andern Sinn, je nachdem die Luft feuchter oder trockener wird. Diese Eigenschaft verschiedener Stoffe ist häufig als ein Mittel benutzt worden, den Feuchtigkeitszustand der Luft unmittelbar zu erfahren. Man hat zu diesem Behufe die mannigfaltigsten Substanzen vorgeschlagen; allein alle solche Instrumente sind mehr Hygroskope als Hygrometer, weil ihre Anzeigen nicht vergleichbar sind.

Nur das von Saussure erfundene Haar-Hygrometer, Fig. 117,

Fig. 117.



hat sich einen dauernden Ruf erworben, und ist in früheren Jahren sehr häufig von den Physikern gebraucht worden. Der wesentliche Theil desselben, ein Menschenhaar von ungefähr 24 Centimeter Länge, befindet sich in einem länglichen Rahmen von Messing. Das obere Ende des Haars ist eingeklemmt, der untere Theil schlingt sich um eine kleine äufsert leicht bewegliche Rolle von 5 Mm. Radius und wird durch ein anhängendes Gewicht gespannt, das nicht über 16 Centigramme betragen darf. Durch Feuchtigkeitsaufnahme verlängert sich das Haar; während es austrocknet, verkürzt es sich, und dreht die Rolle im entsprechenden Sinne. Die Rolle trägt einen Zeiger, der ihre Bewegungen theilt und dadurch an einem getheilten Kreisbogen die Verlängerungen und Verkürzungen des Haars bemerklich macht.

Das Menschenhaar, um es zu diesem Zwecke tauglich zu machen, muss zuvor durch Auskochen in schwacher alkalischer Lauge entfettet werden. Seine Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzunehmen, wird dadurch ungemein begünstigt und es dehnt sich dabei um  $\frac{1}{50}$  seiner Länge aus.

Der Punkt der größten Feuchtigkeit wird bestimmt, indem man das Instrument in einer inwendig benetzten Glasglocke aufhängt. Dieser Punkt ist mit 100 bezeichnet.

Der Punkt der größten Trockenheit findet sich, indem man statt des Wassers austrocknende Substanzen über die Glocke bringt, indem man sie z. B. über Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure abschließt. Der Zeiger rückt im Sinne der Trockenheit langsam vorwärts; der Punkt, an welchem er endlich stehen bleibt, wird mit 0 bezeichnet.

Die Entfernung zwischen beiden Punkten wird in 100 gleiche Theile getheilt. Diese Unterabtheilungen bezeichnen aber keineswegs entsprechende Feuchtigkeitsstufen der Luft. Der Werth der einzelnen Grade muss vielmehr bei jedem Instrument durch besondere Versuche erst ausgemittelt werden, und diese Versuche müssen wiederholt werden, so oft man sich genöthigt sieht, das Haar durch ein anderes zu ersetzen; denn natürliche Beschaffenheit der Haare, Art der Zubereitung, Alter, äußern einen so großen Einfluss auf ihr Verhalten, dass zwei Hygrometer, selbst wenn sie an den beiden Gränzpunkten 0 und 100° übereinstimmen, gleichwohl in den Zwischenabtheilungen sehr große Unterschiede darbieten können.

Gay Lussac hat zuerst eine ausführliche Vorschrift gegeben, um die Beziehungen der verschiedenen Hygrometertafeln zu den Sättigungsstufen der Luft aufzusuchen. Sein Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Wassers: dass die Spannkraft seiner Dämpfe bei unveränderter Temperatur sich vermindert, wenn fremdartige Stoffe, z. B. Kochsalz, darin aufgelöst werden. Die nach den Ergebnissen seiner Beobachtungen entworfene Tafel kann jedoch aus den vorher angeführten Gründen auf keine allgemeine Gültigkeit Anspruch machen, weshalb es unnöthig erscheint, dieselbe hier aufzunehmen.

Ueberdies ist das Haar-Hygrometer durch das Psychrometer, welches seiner ganzen Einrichtung nach einen weit unveränderlicheren Charakter besitzt und, einmal vergleichbar gemacht, hinsichtlich der Bequemlichkeit im Gebrauche nichts zu wünschen übrig lässt, sehr allgemein verdrängt worden; und dürfte auch seinen früheren Ruf trotz der neueren Empfehlungen Regnault's <sup>1)</sup> kaum wiedergewinnen. B.

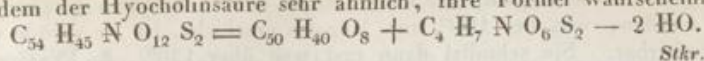
Hygroskopische Feuchtigkeit nennt man das Wasser, welches die Körper, die einen mit größerer, die anderen mit geringerer Begierde aus der Luft aufsaugen, ohne sich eigentlich chemisch damit zu verbinden. (Siehe Hygrometrie.) B.

#### Hyocholalsäure s. Hyocholinsäure.

Hyocholeinsäure. In der Schweinegalle findet sich neben Hyocholinsäure eine zweite schwefelhaltige Säure, in sehr geringer Menge, welche den Namen Hyocholeinsäure erhalten hat. Sie ist bis jetzt noch nicht für sich dargestellt worden, sondern nur gemengt mit Hyocholinsäure, indem der trockene Gallenrückstand in Alkohol gelöst und durch Aether wieder niedergeschlagen wurde. Der Niederschlag, welcher ein Natronsalz ist, wird durch Salzsäure zersetzt. Man weiß bis jetzt nur, dass diese Säure beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren und Alkalien, in Taurin und dieselben stickstofffreien Körper zerfällt,

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. B. 65. S. 322.

welche man aus der Hyocholinsäure erhält. Das Verhalten dieser Säure ist dem der Hyocholinsäure sehr ähnlich, ihre Formel wahrscheinlich:



Stkr.

**Hyocholinsäure.** Diese Säure macht, in Verbindung mit Natron, Kali und Ammoniak, den Hauptbestandtheil der Schweinegalle aus.

Formel:  $C_{54} H_{43} N O_{10}$ .

Zusammensetzung:

		In 100 Theilen:		
		Berechnet	Mittel d. Analysen.	
54 Aeq.	Kohlenstoff	4050	70,28	70,08
43 "	Wasserstoff	537,5	9,33	9,63
1 "	Stickstoff	175	3,04	3,54
10 "	Sauerstoff	1000	17,35	16,75
		<u>5762,5</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Die Schweinegalle unterscheidet sich von den Gallen aller anderen Thiere dadurch, dass in ihr durch Essigsäure oder verdünnte Mineralsäure ein beträchtlicher Niederschlag entsteht und dies veranlasste schon Thénard<sup>1)</sup> dieselbe zu untersuchen. Derselbe nahm an, dass diese Galle nur aus Gallenharz (Choloïdinsäure) bestehe, während in den Gallen anderer Thiere bekanntlich, nach der Ansicht von Thénard, neben dem Gallenharz noch Picromel enthalten wäre. Diese Angabe wurde in neuerer Zeit durch eine Untersuchung von Gorup-Besanez<sup>2)</sup> bestätigt, der die in der Schweinegalle enthaltene Säure für Choloïdinsäure hielt, wonach demnach die Galle des Schweins frei von Stickstoff und Schwefel wäre; er stützte seine Ansicht hauptsächlich auf eine Elementaranalyse der Säure, welche ihm wirklich dieselben Zahlen wie die Choloïdinsäure lieferte.

Eine bald darauf erschienene Untersuchung der Schweinegalle von Gundelach und Strecker<sup>3)</sup> zeigte indessen, dass die Säure der Schweinegalle zwar verschieden von den Säuren der Ochsen- galle, aber doch stickstoffhaltig sey. Sie gaben ihr den Namen Hyocholinsäure (von ὑς, υος, Schwein und χολη, Galle). Zur Darstellung dieser Säure wird frische Schweinegalle im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, wobei der Gallenschleim ungelöst zurückbleibt und die alkoholische Lösung durch Thierkohle entfärbt, was indessen nie vollständig gelingt. Die filtrirte Lösung versetzt man hierauf mit Aether, der das hyocholinsäure Alkali fällt, während die Fette und das Cholesterolin in Lösung bleiben. Der Niederschlag löst sich leicht in Wasser auf, und auf Zusatz von Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure fällt die Hyocholinsäure in Flocken heraus, die sich zu einer harzähnlichen Masse vereinigen. Man wäscht dieselbe mit Wasser ab, löst sie hierauf in Alkohol auf und fällt sie aus dieser Lösung durch Zusatz von Wasser, welche letztere Operation man am besten wiederholt. Sie besitzt alsdann folgende Eigenschaften. Es ist eine harzartige, weißliche oder

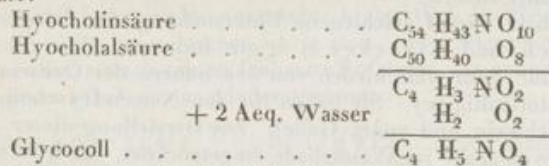
<sup>1)</sup> Memoires de Phys. et de Chim. de la Societé d'Arceuil. T. I. p. 23.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. XLIX. 136.

<sup>3)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LXII. 205.

gelblich gefärbte Masse, welche in kochendem Wasser weich wird und sich darin in seidenglänzende Fäden ziehen lässt. Nachdem sie getrocknet worden, was bei 100° nur langsam geschieht, ist sie spröde und pulverisirbar. Sie schmilzt dann erst weit über 120°. In Wasser ist sie nur wenig löslich; in concentrirten Säuren löst sie sich mit Leichtigkeit auf und wird durch Zusatz von Wasser wieder unverändert gefällt. Die mit Wasser befeuchtete Säure röthet Lackmuspapier. In Alkohol löst sie sich leicht auf; die Lösung reagirt sauer. In Aether ist sie nicht ganz unlöslich. In Ammoniak, kaustischen und kohlenstaurigen Alkalien löst sie sich leicht auf; eine concentrirte Lösung von kaustischem oder kohlenstaurigen Kali oder Natron scheidet das gebildete Salz fast vollständig wieder ab. Ebenso wird durch schwefelsaure Alkalien oder Chlormetalle das hyocholinsaurige Salz der zugesetzten Basis abgeschieden. Das auf Zusatz von Salmiak gefällte hyocholinsaurige Ammoniak zeigt Spuren von Krystallisation. Mit Schwefelsäure und Zucker erwärmt giebt Hyocholinsäure eine purpurrothe Lösung.

Die Hyocholinsäure ist eine gepaarte Verbindung einer stickstofffreien Säure mit Glycocoll und verhält sich demnach der Cholsäure analog (siehe d. Art. Galle). Durch Kochen mit concentrirten Säuren oder Alkalien wird das Glycocoll abgeschieden und man erhält dabei zwei stickstofffreie Körper, die indessen noch nicht genauer untersucht sind. Beim Kochen mit Alkalien erhält man eine stickstofffreie Säure, Hyocholalsäure, deren Formel  $C_{50}H_{40}O_8$  ist; dieselbe ist in Alkohol und in Aether löslich, unlöslich in Wasser; bleibt beim langsamen Verdunsten in krystallinischen Warzen zurück; die Formel des bei 100° getrockneten hyocholalsaurigen Baryts ist:  $C_{50}H_{40}O_8 \cdot BaO$ . Bei 180° verliert dieses Salz 1 Aeq. Wasser und besitzt hierauf die Formel  $C_{50}H_{39}O_7 \cdot BaO$ . Die Spaltung der Hyocholinsäure in Glycocoll und Hyocholalsäure findet demnach, ähnlich wie bei Hippursäure und Cholsäure, unter Zutritt von zwei Atomen Wasser Statt:



Bei der Zersetzung der Hyocholinsäure mit concentrirter Salzsäure entstehen je nach der Dauer des Kochens mehrere stickstofffreie Körper neben Glycocoll. Der anfangs abgeschiedene, harzartige Körper ist eine Säure, die sich der Choloïdinsäure ähnlich verhält; nach längerem Kochen löst sich der abgeschiedene Körper in Ammoniak nicht mehr auf; von kochendem Alkohol wird er nur in geringer Menge aufgenommen, von Aether dagegen ziemlich reichlich. Seine Zusammensetzung muss durch die Formel  $C_{50}H_{39}O_6$  dargestellt werden. Es ist daher ein dem Dyslysin aus Ochsen-galle homologer Körper.

Auch bei der Zersetzung der Hyocholinsäure mit Salpetersäure treten ähnliche Producte wie bei der Choloïdinsäure auf. Das hierbei erhaltene Destillat enthält fette Säuren, die als Oeltropfen oben auf schwimmen und bei der Analyse gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffäquivalenten gaben. Außerdem wurde ein schweres Oel erhalten, das mit Kali nitrocholsaures Kali und Cholacrol lieferte. Der Rück-



stand in der Retorte enthielt Oxalsäure und Cholerinsäure; Choloïdinsäure konnte dagegen nicht aufgefunden werden

Stkr.

**Hyocholinsäure Salze.** Die Hyocholinsäure besitzt in ihren Salzen dieselbe Zusammensetzung wie im freien Zustande, und ist demnach als wasserfreie Säure zu betrachten, wenn man nicht in sämmtlichen Salzen ein Aeq. Krystallwasser annehmen will, was wenig wahrscheinlich ist. Die allgemeine Formel der hyocholinsäuren Salze ist:  $C_{54}H_{43}NO_{10}.MO$ .

Die Salze mit alkalischer Basis sind in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether unlöslich. Das Ammoniaksalz verliert beim Kochen mit Wasser allmähig Ammoniak und aus der sauer reagirenden Flüssigkeit scheidet sich die Säure mit einem geringen Ammoniakgehalt aus. Alle diese Salze lassen sich nicht krystallinisch erhalten. Sie besitzen einen äußerst intensiven rein bitteren Geschmack. Die wässerige Auflösung der hyocholinsäuren Alkalien zeigt folgende Reactionen. Mit Chlorcalcium entsteht ein weißer, flockiger Niederschlag, der sich beim Kochen mit viel Wasser löst und beim Erkalten theilweise wieder ausscheidet. Auf dieselbe Art verhält sich Chlorbarium und schwefelsaure Magnesia. Eisenchlorid giebt gelblich weiße Flocken, die beim Kochen rothbraun werden, Kupferoxydsalze einen bläulich weißen Niederschlag; Sublimatlösung erzeugt einen weißen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen gallertartigen Niederschlag, der beim Kochen sich flockig abscheidet; mit neutralem essigsäurem Bleioxyd bilden sie einen flockigen, weißen Niederschlag, der beim Kochen nicht zusammenbackt; nach der Fällung reagirt die Flüssigkeit sauer, und auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein neuer Niederschlag. Mit Zinkchlorid und schwefelsaurem Manganoxydul entstehen weiße flockige Niederschläge; mit salpetersaurem Silberoxyd ein weißer, gallertartiger Niederschlag, der sich ohne Bräunung in der Flüssigkeit kochen lässt, wenn kein Ueberschuss von Silberlösung zugesetzt wurde. Eine alkoholische Lösung von hyocholinsäurem Alkali giebt mit diesen Reagentien keinen Niederschlag.

Hyocholinsäures Natron erhält man ganz rein und farblos, wenn man frische Schweinegalle mit einer concentrirten Glaubersalzlösung versetzt und das abgeschiedene Natronsalz abfiltrirt, mit Glaubersalzlösung auswäscht und den Rückstand nach dem Trocknen in absolutem Alkohol löst. Die Lösung lässt beim Versetzen mit Aether das hyocholinsäure Natron in amorphen Massen fallen, das nach dem Trocknen bei  $100^{\circ}$  ein weißes Pulver darstellt. Es wird an der Luft nicht feucht; auf dem Platinblech erhitzt schmilzt es, brennt mit leuchtender, rufsender Flamme und hinterlässt eine schmelzbare Asche, die alkalisch reagirt und Cyansäure enthält.

Die alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure nicht getrübt. Formel des bei  $110^{\circ}$  getrockneten Salzes:  $C_{54}H_{43}NO_{10}.NaO$ . Das Kalisalz verhält sich in jeder Beziehung dem vorhergehenden gleich.

Das Kalisalz lässt sich aus der gefärbten, gereinigten Schweinegalle durch Fällung mit Chlorcalcium farblos darstellen, wenn man die Vorsicht gebraucht, nicht Alles auszufällen, indem der Farbstoff zuletzt niederfällt. Eine alkoholische Lösung dieses Salzes wird durch einen Strom von Kohlensäure gefällt.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, etwas leichter in kochendem. Nach dem Trocknen bei 100°, wobei es sich nicht schwärzt, besitzt es die Formel:  $C_{34}H_{43}NO_{10} \cdot AgO$ . *Stkr.*

**Hyoscyamin.** Vegetabilische Salzbase, im Jahre 1833 von Geiger und Hesse im *Hyoscyamus niger*, dem schwarzen Bilsenkraut, entdeckt. Es ist wahrscheinlich auch in dem *Hyoscyamus albus* und anderen Bilsenkrautarten enthalten.

Am besten wird das Hyoscyamin aus dem Samen dargestellt, obwohl es auch in dem Kraute enthalten ist. Die zerquetschten Samen werden mit heißem Weingeist, dem 2 Procent Schwefelsäure zugesetzt wurden, ausgezogen; die abgepresste Flüssigkeit versetzt man bis zu stark alkalischer Reaction mit zu Pulver gelöschtem Aetzkalk, filtrirt, übersättigt wenig mit Schwefelsäure, filtrirt und destillirt den Weingeist bis  $\frac{1}{4}$  ab. Man verdünnt darauf den Rückstand mit Wasser, verjagt bei gelindeste Wärme den Rest des Weingeistes, fügt vorsichtig eine concentrirte Lösung von kohlen saurem Kali hinzu (wenn Trübung entsteht filtrirt man nochmals), setzt dann viel überschüssige kohlen saure Kalilösung zu und schüttelt mehrmals mit Aether, bis dieser nichts mehr aufnimmt. Letzterer, von der wässrigen Flüssigkeit abgenommen und abdestillirt, hinterläßt das Hyoscyamin im unreinen Zustande. Dies wird alsdann so lange mit Wasser versetzt, bis eine klare Lösung entsteht, die man mit ihrem doppelten Gewicht Aetherweingeist mischt, die Lösung mit Blutkohle digerirt, und der Aetherweingeist zuerst in gelinder Wärme und hernach der Rest des Lösungsmittels unter der Luftpumpe verdampft. Ist der Rückstand noch gefärbt, so löst man ihn nochmals in verdünnter Säure, setzt der Lösung eben so viel Alkohol zu, digerirt mit Blutkohle, zerlegt durch überschüssiges kohlen saures Kali, zieht das Hyoscyamin mit Aether aus und verfäht wie vorher.

Aus dem Saft des frischen Krautes der blühenden Pflanze erhält man es, wenn man denselben aufkocht, filtrirt, mit Kalk versetzt, dem Filtrat viel überschüssiges kohlen saures Kali zufügt, und das Hyoscyamin durch Schütteln mit Aether daraus aufnimmt. Auch aus dem trockenen Kraut, jedoch weniger vorthellhaft, läßt es sich erhalten, wenn man es mit säurehaltigem Weingeist auszieht.

Das Hyoscyamin krystallisirt in sternförmig vereinigten, seidenglänzenden Nadeln, häufig aber erhält man es im farblos durchsichtigen amorphen Zustande als eine klebrige Masse. Trocken riecht es nicht, im feuchten, besonders unreinen Zustande riecht es sehr widerlich, betäubend, tabackähnlich. Es wirkt stark narkotisch, selbst tödtlich, ähnlich wie Nicotin. Es bewirkt starke langanhaltende Erweiterung der Pupille, wodurch es sich von letzterem unterscheidet. Trocken reagirt es nicht alkalisch, im feuchten Zustand färbt es geröthetes Lackmus bleibend blau. Es ist unveränderlich an der Luft, bei erhöhter Temperatur schmilzt es, fließt wie Oel, und sublimirt theilweise unzersetzt. Auch beim Kochen mit Wasser verflüchtigt sich etwas und ertheilt dem Destillat seine Eigenschaften. An der Luft verbrennt es mit heller rufsender Flamme. Mit den Lösungen der Alkalien gekocht, wird es leicht braun und unter Ammoniakentwicklung vollständig zerlegt; in Wasser ist es, selbst im reinen Zustande, nicht schwer löslich, das unreine ist sehr leicht löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch. In Aether und Weingeist ist es ebenfalls leicht löslich. Jodtinctur verdickt die ziemlich verdünnte Lösung

mit Kermesfarbe, Gallustinctur fällt weiße Flocken, Goldchlorür bildet damit einen weißen Niederschlag, Platinlösung wird nicht gefällt.

Concentrirte Salpetersäure löst das Hyocyamin ohne es zu färben, englische Schwefelsäure bräunt es.

Die Salze des Hyocyamins sind im Einzelnen nicht näher untersucht. Man erhält sie durch Sättigen des reinen Alkaloids mit den verdünnten Säuren. Das schwefelsaure Salz ist krystallisirbar, luftbeständig. Sie sind geruchlos, scharf und widerlich schmeckend, leicht in Wasser und Weingeist löslich, sehr giftig. Aus sehr concentrirten Lösungen fällen fixe Alkalien das Hyocyamin in fester Form. V.

Hypericum, -öl, -roth s. Johanniskraut.

Hyperoxyd (Superoxyd) s. Oxyde.

Hypersthen (von ὑπερ, über, und σθενος, kräftig, hinsichtlich der größeren Härte und des höheren specif. Gewichtes im Vergleich zur Hornblende, mit welcher Hypersthen früher verwechselt wurde) ist ein zur Gattung des Augit gehöriges Mineral, dessen nähere Zusammensetzung wir besonders durch Muir's Analysen kennen gelernt haben. Muir untersuchte 1) Hypersthen von der Paulsinsel, sogenannten Paulsinsel, 2) Hypersthen von der Insel Skye, und 3) Hypersthen von der Baffinsbay. Der Thonerdegehalt dieser Hypersthene variiert zwischen 0 und 4,07 Procent, ihre mittlere Zusammensetzung ist:

Kieselerde . . .	51,91
Thonerde . . . .	2,02
Kalkerde . . . .	2,41
Talkerde . . . .	18,64
Eisenoxydul . . .	20,35
Manganoxydul . .	3,88
Wasser . . . . .	0,33
	<hr/>
	99,54

Wird die Thonerde als polymer-isomorph mit der Kieselerde betrachtet, also  $3 \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{SiO}_3$  gesetzt (s. Hornblende), so ergibt sich das Sauerstoff-Verhältniss  $[\text{SiO}_3] : \text{RO} = 27,58 : 13,59$ , welches äußerst nahe der Formel  $3\text{RO} \cdot 2[\text{SiO}_3]$  entspricht. Von dem gewöhnlichen Augit und dem Diälag unterscheidet sich der Hypersthen in chemischer Beziehung besonders durch seinen sehr geringen Kalk- und beträchtlichen Eisenoxydul-Gehalt. Eigentlich ist daher die Formel des

Hypersthen  $= \frac{3 \text{MgO}}{3 \text{FeO}} \cdot 2 [\text{SiO}_3]$ . Eine Hypersthenart, in welcher der Eisenoxydul-Gehalt sein Maximum erreicht haben dürfte, ist der sogenannte Gedrit (s. d.). — Eine sehr charakteristische physische Eigenschaft des Hypersthen, welche die Unterscheidung dieses Minerals von anderen Augitarten sehr leicht macht, besteht in einem mehr oder weniger deutlichen kupferrothen metallischen Schimmer auf der deutlichsten Spaltungsfläche. Man hielt denselben lange Zeit für ein eigenthümliches optisches Phänomen. Neuere Untersuchungen <sup>1)</sup> haben jedoch gelehrt, dass dieser farbige Schimmer wahrscheinlich nur durch mikroskopische

<sup>1)</sup> Poggend. Annal. Bd. 64. S. 162.

Blättchen von Titaneisen hervorgebracht wird, welche parallel dem deutlichsten Blätterdurchgange in die Masse des Minerals eingewachsen sind, auf ganz ähnliche Weise wie der Eisenglanz im Sonnenstein (s. d.) vorkommt. Das beständige Zusammenvorkommen von Hypersthen und Titanisen ist eine sehr merkwürdige Thatsache, welche durch A. Erdmann's interessante Beobachtung, dass alle in Schweden auftretende augitische Gesteine titaneisenführend sind, eine bedeutende Erweiterung erhält<sup>1)</sup>. Man sehe ferner Hypersthenfels. Th. S.

Hypersthenfels ist der Name einer Gebirgsart, welche aus einem krystallinisch-körnigen Gemenge von Hypersthen und Labrador besteht. Als einen dritten wesentlichen Gemengtheil derselben kann man Titaneisen betrachten. Der Labrador pflegt vorzuherrschen und das Titaneisen nur in geringer Menge in den Hypersthen eingesprengt zu seyn (s. Hypersthen). Es giebt jedoch auch Hypersthenfels, welcher ganz mit größeren, zum Theil zu Krystallen ausgebildeten Titanisenpartieen durchwachsen ist. Dies ist z. B. in dem großen Hypersthenfels-Districte, welcher sich an der Westküste Norwegens von Cap Lindesnos bis gegen Stavanger und Bergen heraufzieht, sehr häufig der Fall. Als accessorische Gemengtheile des Hypersthenfels treten Schwefelkies, Glimmer, Hornblende, Olivin, Granat, Apatit u. s. w. hervor. Der Quarz ist ein völliger Fremdling in dieser Gebirgsart. Sein Vorkommen neben zwei basischen Silikaten, wie Hypersthen und Labrador, ist wohl chemisch unmöglich. — Den ganz feinkörnigen, dichten Hypersthenfels pflegt man mit dem Namen Diabas zu bezeichnen. Besonders durch Hausmann und Naumann ist diese Benennung in die Geognosie eingeführt worden. — Der Hypersthenfels gehört zu den weniger verbreiteten krystallinischen, ungeschichteten Gebirgsarten. Ausgezeichnete Vorkommnisse desselben sind auf der Pauls-Insel an der Labradorküste, zu Elfdalen in Schweden, an mehreren Orten in Norwegen, auf der Schottischen Insel Skye, im Cornwall, am Harz, in Schlesien u. s. w. Th. S.

Hypochlorige Säure, Hyposalpetersäure ff.;  
syn. mit Unterchlorige Säure, Untersalpetersäure fi.

Hypopicrotoxinsäure s. Kokkelskörner und Picrotoxinsäure.

Hypostilbit s. Stilbit.

Hyraceum, syn. mit Dassipiss.

Hyssopin. Angeblich ein Alkaloid, welches Herberger in dem Kraute von *Hyssopus officinalis* gefunden hat, dessen Existenz aber nicht bestätigt ist. Wp.

Hyssop-Oel (*Ol. Hyssopi seu Issopi*), ätherisches, durch die Destillation von *Hyssopus officinalis* mit Wasser erhaltenes Oel; es ist im frischen Zustande gelb, wird mit der Zeit roth, schmeckt scharf und campherartig. V.

Hystatit s. Ilmenit.

<sup>1)</sup> Kong. Vetensk. Acad. Handlingar. 1846.