

## 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 abgetrennten, 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 chlorigsauren 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 essigsäurem 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.

**Hämaphaein** (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 Hämaphaein 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 blauvioletten, 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 abgesehen, 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 liefern 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 bläsigelbes 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 bläsig 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 Lebhaftigkeit 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 wässrigem 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 schwarzroth 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 Kartoffelölöls 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.

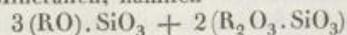
Md.

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.

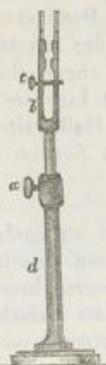
**Halter.** Mit diesem allgemeinen Namen pflegt man Instrumente von verschiedener Construction zu bezeichnen, welche zum Halten und Befestigen der Retorten, Glasröhren etc. dienen. Die gebräuchlichsten und einfachsten Instrumente dieser Art sind Fig. 110 und Fig. 111 abge-

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

Fig. 110.



Fig. 111.



cyllindrischen 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 cyllindrischen 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 cyllindrische 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 Zerschlagen 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.

V.

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 ölarartigen, 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**,  $C_{27}H_{14}N_2O_2, H\dot{C}y.HCl$ . 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.  $H\dot{C}y$  und 12,86 Proc.  $HCl$ . Die Rechnung nach obiger Formel verlangt 9,52  $H\dot{C}y$  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 schweflignsauren 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° 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 Fällen 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.

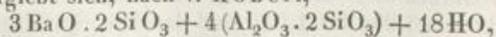
**Chromsaures Harmin.** a. **Neutrales.** Vermischt man concentrirte Auflösungen von neutralem chromsauren Kali und salzsaurem Harmin, so sondert sich eine gelbe, dickflüssige, nach einiger Zeit erstarrende Masse aus, die wahrscheinlich ein Gemenge des neutralen Salzes mit Harmin ist. In der Wärme schlägt 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.

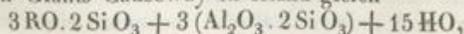
**Harmonika, chemische.** Wenn man Wasserstoffgas durch eine mehrere Zoll lange, an der Mündung etwa 1<sup>mm</sup> weite Glasröhre austreten lässt und anzündet, wenn man alsdann über die Flamme einen Kolben, eine Retorte, oder Röhre von Glas, Metall, Holz etc. stülpt, so vernimmt man einen Ton von großer 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.

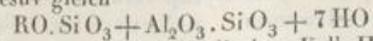
**Harmotom** (*ἀρμοξενν*, zusammenfügen, anpassen), Kreuzstein. Beide Namen erhielt dies Mineral in Bezug auf die fast ohne Ausnahme vorkommende kreuzförmige Zwillingsverwachsung seiner Individuen. Man unterscheidet zwei Arten von Harmotom, nämlich Baryt-Harmotom, und Kalk-Harmotom, Phillipsit. Beide 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 verhältnismäßig 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-saurem 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.	II. des mit basisch essigs.
	Bleioxyd fällbaren:	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 stickstofffreier 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, chloresauren und borsauren 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 wirbellosten 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 kohlen saurem 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 Mutterlaugen enthalten 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 Vogelecrementen 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.

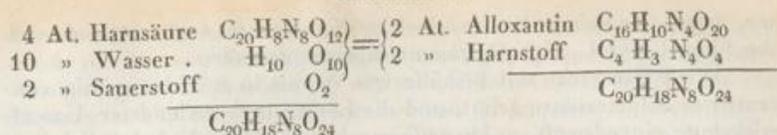
**Zersetzungen der Harnsäure.** 1. Durch Erhitzen. Bei der trocknen Destillation der Harnsäure entstehen zuerst kohlenensaures Ammoniak und eine grofse Menge Cyanwasserstoffsäure, später ein Sublimat von Cyanursäure und Harnstoff und es bleibt als Rückstand eine stickstoffhaltige Kohle, welche etwa  $\frac{1}{6}$  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.

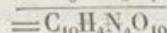
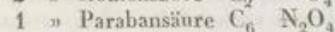
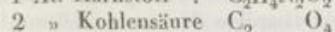
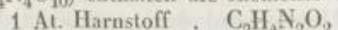
Wird zur Auflösung der Harnsäure eine Säure von 1,55 specif. Gew. angewandt, so entsteht ebenfalls Alloxan, ein großer Theil der Harnsäure wird aber auf andere Weise zersetzt und es bleibt eine braune oder schwarze Masse zurück.

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 ( $= 2 HO \cdot C_{12}H_3N_3O_9$ ) nennt; es gelang ihm aber nicht diese Säure zum zweiten Mal darzustellen. Auch noch eine andere Säure hat er auf ähnliche Weise erhal-

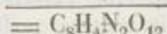
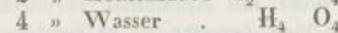
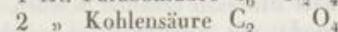
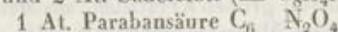
<sup>1)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. LVI. S. 11.

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.

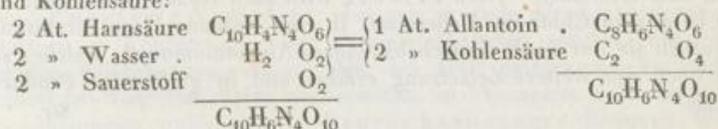
c. *Durch chromsaures Kali.* Durch Kochen von Harnsäure mit einer Auflösung von zweifach chromsaurem Kali erhält man eine grüne Lösung, während Kohlenäure und Ammoniak entweichen. Durch Vermischen der grünen Lösung mit Weingeist wird ein ebenso gefärbter Niederschlag erhalten und die ungefärbte Flüssigkeit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

d. *Durch übermangansaures Kali.* Wird Harnsäure in Wasser vertheilt und eine heisse Auflösung von übermangansauerm 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.

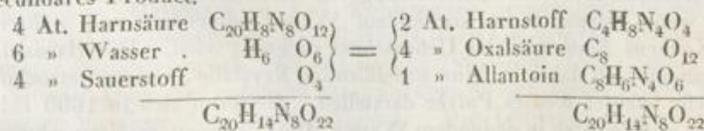
die einzigen hier auftretenden Producte. Die Auflösung des Kalisalzes erzeugt in Baryt-, Kalk-, Blei- und Silbersalzen Niederschläge, und durch Zersetzung der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff erhält man eine Lösung, welche beim Abdampfen die Säure in sehr langen durchsichtigen Prismen liefert. 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. f. pr. Chem. XXII. S. 373.

Säure und in Harnstoff zerfällt, 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.

**Harnsaurer 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 harnsaurer 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.

**Harnsaurer Kali.** Neutrales harnsaurer 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 harnsaurer 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 harnsaurem 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 eiweisartigen 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, aufer 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 kohlenausem 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 mässig 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 Erkalten 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 Kaliröhre 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 kohligen 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 Terpentiner Balsam 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 Verwesungsproductes. — 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 gröfser 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 Könlit (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 Bödecker <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 Könlit verunreinigt ist, und eben so das Phylloretin ein mit Fichtelit verunreinigter Könlit.

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.

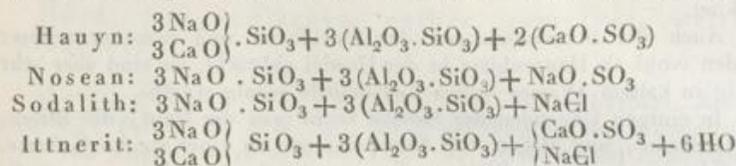
Man benutzt sie häufig zum Klären verschiedener Flüssigkeiten, z. B. Wein, Bier, Kaffee u. s. w., indem man sie in viel kaltem Wasser oder verdünntem Spiritus aufgequollen einrührt. Die Fasertheile bilden gewissermaßen ein zusammenhängendes Netz, in welches sich die niedergeschlagenen und schwimmenden 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.

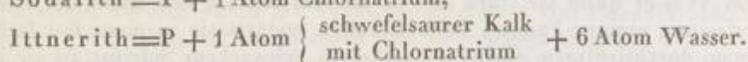
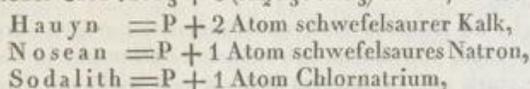
Hausmannit s. Braunstein. Bd. I. S. 933.

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.