

**Hornblendefels**, **Hornblendegestein**, heisst eine entweder nur aus Hornblende, oder aus dieser und eingemengtem Quarz bestehende Gebirgsart. **Hornblendeschiefer** ist ein schieferiges Hornblendegestein. Als gewöhnlichste accessorische Einmengungen treten Glimmer, Schwefelkies, Magneteisen und Granat auf. Hornblendefels und Hornblendeschiefer gehören zu den ältesten Gebirgsarten; ihre Genesis fällt mit der des Granites und Gneuses zusammen. Selten treten sie in ausgedehnten Partien, sondern gewöhnlich nur in Massen auf, welche dem Granite, Gneuse u. s. w. untergeordnet sind. *Th. S.*

**Hornfels** nennt **Freiesleben** ein inniges Gemenge von vorwaltendem gemeinen, splitterigen Quarz mit dichtem Feldspath; zuweilen mit etwas eingemengtem Turmalin, auch mit ausgeschiedenen Quarzkörnern und Feldspathkrystallen, so wie mit Glimmer und Hornblende. *Th. S.*

**Hornkohle** s. Kohle, thierische.

**Hornmetalle** Ein aus den Zeiten der älteren Chemie stammender Name für gewisse metallische Verbindungen, welche in ihrem Aeusseren eine hornähnliche Beschaffenheit besitzen. Es gilt dies besonders von dem geschmolzenen Silberchlorid und Bleichlorid, so wie von dem sublimirten Quecksilberchlorür. Alle diese Chlorverbindungen sind in dem gedachtem Zustande durchscheinend und von einem solchen Grade der Weichheit und Zähigkeit, dass sie sich mit dem Messer zu Spänen schaben und in Stücke schneiden lassen. Das geschmolzene Quecksilberchlorid nimmt überdies durch Einwirkung des Sonnenlichtes leicht eine schmutzige Färbung an, welche an die Farbe des Hornes erinnert. Die Namen **Hornsilber**, **Hornblei** und **Hornquecksilber** hat man ferner auf das natürlich vorkommende Silberchlorid, Bleichlorid und Quecksilberchlorür übertragen. — In geringerem Grade motivirt sind die Benennungen **Hornkobalt** und **Hornmangan**, womit man zwei Mineralien bezeichnet, von denen das erstere ein mit Kobaltoxyd gemengter Quarz (Hornstein) und das andere ein Gemenge von Manganspath und Zweidrittel-kieselsaurem Manganoxydul ist. *Th. S.*

**Hornsilber** s. Hornmetalle, Silberchlorid und Silber-Hornerz.

**Hornstein**. Ein derber, wenig glänzender bis matter, auf dem Bruche splittriger oder muschliger Quarz, gewöhnlich nur an den Kanten durchscheinend und von sehr verschiedener Färbung. Er steht dem Chalcedon und Feuerstein nahe und erhielt seinen Namen wegen seines zuweilen hornähnlichen Aussehens. Kieselerde durch Thonerde, Eisenoxyd und vielleicht noch andere Substanzen verunreinigt. — Sehr häufig tritt der Hornstein als Versteinerungsmasse von Holz auf; in gleichen bildet er mehrere Verdrängungs-Pseudomorphosen, besonders nach Flussspath und Kalkspath. Alles dieses beweist, dass er durchaus ein Product des nassen Weges ist. — Man fertigt Reibschalen und verschiedene andere Gegenstände daraus. *Th. S.*

**Hüttenrauch** s. arsenige Säure.

## Humboldtith s. Gehlenit.

**Humboldtith, Humboldtin, Eisen-Resin, Oxalit.** Dieses Mineral besteht, nach Rammelberg's Untersuchung, aus wasserhaltigem, oxalsaurem Eisenoxydul, entsprechend der Formel  $2(\text{FeO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3) + 3\text{HO}$ . Es findet sich zu Groß-Almerode in Hessen und zu Koloseruk bei Bilin in Böhmen, an beiden Orten in einem Braunkohlenlager. Haarförmige Krystalle und faserig oder sehr feinkörnig krystallinische, zuweilen auch wohl dichte Massen, welche traubenförmig und plattenförmig auftreten, so wie als Beschlag und Anflug auf Braunkohle vorkommen. Strohgelb, licht graulichgelb bis ockergelb; fettglänzend bis matt. Härte, kaum die des Gypses erreichend. Specif. Gew. = 2,15.; undurchsichtig. — Der Name Humboldtith wurde außerdem von Levy einem Datolith (s. d.) beigelegt, welcher mit dem gewöhnlichen in krystallographischer Hinsicht nicht ganz übereinstimmen soll <sup>1)</sup>. Th. S.

**Humin, Huminsäure, Huminsalpetersäure, s. Humus.**

**Humopinsäure.** Zersetzungsproduct des Narcotins; von Wöhler <sup>2)</sup> entdeckt und analysirt. Formel der bei 120° getrockneten Säure:  $\text{HO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$ .

## Zusammensetzung:

40 Aeq	Kohlenstoff . . .	3000,0	64,69
19 "	Wasserstoff . . .	237,5	5,12
14 "	Sauerstoff . . .	1400,0	30,19
		4637,5	100,00.

Die Humopinsäure bildet sich, wenn Narcotin auf etwa 220° erhitzt wird; es bläht sich dabei, unter Entwicklung von Ammoniak, stark auf und der Rückstand erstarrt zu einer blasigen Masse. Er wird mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, in Kali gelöst und durch Salzsäure die Humopinsäure gefällt. Sie scheidet sich als rothbrauner, gelatinöser Niederschlag ab, der zu einer dunkelbraunen amorphen Substanz zusammengetrocknet. Sie ist ganz unlöslich in Wasser, in Alkohol löst sie sich mit gelbrother Farbe und kann durch Wasser gefällt werden. Die Lösung in Kali hat eine tief safrangelbe Farbe, und beim Vermischen derselben mit Baryt- oder Bleisalzen entstehen dunkelbraune, gelatinöse Niederschläge. Das Barytsalz enthielt 18 Proc. Baryterde, die Formel  $\text{BaO} \cdot \text{C}_{40}\text{H}_{18}\text{O}_{13}$  fordert 17,47 Proc.

Längere Zeit mit Wasser gekocht verwandelt sich die Humopinsäure in eine schwarzbraune, in Alkohol und Alkalien fast unlösliche Substanz. Str.

**Humus.** Mit Humus oder Dammerde bezeichnet man ursprünglich die oberste pflanzentragende Schicht der Erde, ein Gemenge von verwitterten oder durch Anschwemmung zusammengehäuften unorganischen Massen mit den Producten der Fäulnis und Verwesung pflanzlicher und thierischer Theile (vergl. den Artikel Dammerde).

<sup>1)</sup> Pogg. Ann. X. S. 335.

<sup>2)</sup> Annal. der Chem. u. Pharm. L. 21.

Im engeren Sinne, und gegenwärtig häufiger, versteht man unter Humus blofs das braune oder schwarze Gemenge dieser Producte, welche im Boden mit den unorganischen Stoffen theils chemisch verbunden, theils gemengt sind. Aufser durch Fäulniss und Verwesung können aus manchen organischen Körpern auch noch auf andern Wegen Materien entstehen, welche diesen Producten im Ansehen und Verhalten ähnlich sind. Materien solcher Art hat man hauptsächlich erkannt in den braungefärbten Stoffen, welche entstehen, wenn Zucker und verschiedene andere Körper in der Wärme mit verdünnten Säuren behandelt werden; in den ähnlich beschaffenen Materien, welche in gleicher Art aus gewissen Stoffen durch den Einfluss eines Alkali entstehen, und bei deren Bildung oft der Sauerstoff der Luft einwirkt; ferner in den Absatzmaterien, welche beim Abdampfen der meisten Pflanzen-Extracte an der Luft erzeugt werden, deren Bildung jedoch eigentlich auch ein Verwesungsprocess zu seyn scheint; und endlich in gewissen Producten der unvollständigen Verbrennung, welche man namentlich aus dem Rufs ausgezogen und etwas näher untersucht hat. Diese auf verschiedene Art entstandenen Materien hat man zum Theil mit denselben Namen belegt, wie gewisse Bestandtheile des Humus, und dadurch eine Identität angedeutet, die meistens noch nicht erwiesen ist, wenn schon manche dieser Materien wirklich identische Stoffe seyn oder enthalten mögen. Für die Bearbeitung erscheint es am zweckmässigsten, sie als Körper, welche in ihren Eigenschaften eine gewisse generelle Uebereinstimmung zeigen, unter der Bezeichnung humusartige Stoffe in diesem Artikel zu vereinigen, mit Ausnahme jedoch des Extractabsatzes, hinsichtlich dessen auf Bd. II pag. 1090 verwiesen wird, so wie des Ruffes, dessen Beschaffenheit in dem Artikel Rufs abzuhandeln ist.

1) Humusartige Stoffe, gebildet durch Einwirkung verdünnter Säuren auf organische Stoffe. Es ist eine bekannte Thatsache, dass der Rohrzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren sich färbt und in einen braunen, in der sauren Flüssigkeit fast unlöslichen Körper übergeht. Die hierbei stattfindende Zersetzung wurde zuerst von Boullay und Malaguti studirt. Letzterer fand, dass die stärkeren Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, diese Zersetzung am schnellsten bewirken, und dass z. B. mit einer Mischung von einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 30 Theilen Wasser, worin man den Zucker auflöst und die dann gekocht wird, in kurzer Zeit eine beträchtliche Menge des braunen Körpers erhalten werden kann; dass indess auch schwächere Säuren, wie die stärkeren organischen Säuren und selbst arsenige Säure, den Zucker in den braunen Körper umzuwandeln im Stande sind. Die angewandte Säure scheint hierbei keine chemische Wirkung auszuüben, sondern blofs durch sogenannte Katalyse zu wirken, wenigstens wird sie nachher im freien Zustande und in unverminderter Menge in der Flüssigkeit angetroffen. Der braune Körper entsteht unabhängig von dem Zutritt der Luft; wenn aber die Luft hinzutreten kann, so bildet sich ausserdem noch Ameisensäure, aber, nach Malaguti, nur als secundäres Product aus dem Sauerstoff der Luft und einem Theil der braunen Materie. Letztere, welche durch Abfiltriren und Waschen mit Wasser bis zur Entfernung der anhängenden Säure rein erhalten wird, ist, nach Malaguti, ein Gemenge von zwei Stoffen, von denen der eine die Natur

einer Säure hat und *Ulminsäure* genannt wurde, das andere dagegen indifferent ist und den Namen *Ulmin* erhielt<sup>1)</sup>. Beide stimmen in der Farbe überein, aber ersterer nimmt bei der Abscheidung aus der Flüssigkeit die Form kleiner glänzender Schuppen an, während letzterer als pulverige Masse ausgeschieden wird. Behandelt man das Gemenge von beiden mit einer schwachen Kalilauge, so wird die Ulminsäure aufgelöst und kann dann durch eine Säure als brauner flockiger Niederschlag aus der Flüssigkeit gefällt werden. Sie reagirt schwach sauer und verliert durch längeres Kochen mit Wasser die Löslichkeit in Alkalien, indem sie in *Ulmin* übergeht. Darnach scheint es wahrscheinlich, dass direct aus dem Zucker nur Ulminsäure entsteht, und dass diese erst durch die Wärme zum Theil in *Ulmin* übergeht, womit auch die Angabe übereinstimmt, dass die Menge der Ulminsäure um so größer ist, je weniger hoch bei der Behandlung des Zuckers mit der Säure die Temperatur gesteigert wurde.

Die nächstfolgende und ausführlichste Untersuchung dieser Körper, durch welche die Angaben *Malaguti's* zum Theil berichtigt wurden, verdankt man *Mulder*<sup>2)</sup>. Als Hauptresultat dieser Untersuchung stellt sich heraus, dass der Zucker bei der Behandlung mit Säuren allem Anschein nach gleichzeitig zwei verschiedenen Umwandlungsprocessen unterliegt. Der eine derselben besteht darin, dass der Rohrzucker zunächst die Elemente des Wassers aufnimmt und dadurch in unkrystallisirbaren (Frucht-?) Zucker übergeht, und dass dieser dann in Wasser und Glucinsäure zerfällt, welche letztere, wenn die Luft Zutritt hat, durch den Sauerstoff derselben zum Theil in Apoglucinsäure übergeführt wird, die der Flüssigkeit eine braune Farbe ertheilt (siehe d. Art. *Glucinsäure*). Bei dem zweiten Umwandlungsprocess zerfällt der Zucker in *Ulminmaterie* (*Ulmin* und *Ulminsäure*), Wasser und Ameisensäure, indem diese, nach *Mulder*, nicht auf Kosten der Luft, sondern aus den Bestandtheilen des Zuckers selbst gebildet wird. Wird, nach *Mulder*, die Zusammensetzung der *Ulminmaterie* =  $C_{40} H_{16} O_{14}$  angenommen, so können 7 At. Rohrzucker ( $C_{12} H_{11} O_{11}$ ) sich hierbei umsetzen in 2 At. *Ulmin*substanz, 2 At. Ameisensäure und 43 At. Wasser. Uebrigens wird der Rohrzucker hierbei wahrscheinlich auch erst in unkrystallisirbaren Zucker verwandelt. Der Zersetzung in Glucinsäure und Wasser unterliegt immer der größere Theil des Zuckers, und es hängt namentlich von der angewandten Temperatur ab, ob die zweite Zersetzungsweise sich auch mehr oder weniger geltend macht. Je stärker die Mischung erwärmt wird, desto reichlicher bildet sich die *Ulminmaterie*, und beim Kochen der Flüssigkeit wird daher die Menge derselben am größten. Außerdem begünstigt der Zutritt der Luft die Bildung derselben, was sich freilich mit der angenommenen Bildungsweise nicht vereinigen lässt; in einer flachen offenen Schale bildet sie sich reichlicher und bei niedrigerer Temperatur, als in einem enghalsigen Kolben. Durch Kochen der Mischung im luftleeren Raume, wobei die Flüssigkeit 15 Stunden lang bei 74 — 76° kochte, gelang es *Mulder*, sogar ihre Bildung so

<sup>1)</sup> Aus der Rinde der Ulmen wird während des Sommers häufig eine schleimige Materie ausgesondert, aus welcher durch Einwirkung der Luft ein brauner abatzähnlicher Körper erzeugt wird. Diesen Schleim nannte man ursprünglich *Ulmin*, welche Benennung später auf die Absatzmaterien und dann auf andere ähnliche braune Stoffe überging.

<sup>2)</sup> *Annalen der Chem. und Pharm.* Bd. 36. S. 243.

gut wie ganz zu vermeiden, während eine gleiche Mischung an der Luft, derselben Temperatur ausgesetzt, nach einiger Zeit Ulminmaterie absetzte. Aus einem anderen Versuch, in welchem Mulder die Mischung in einer Atmosphäre von Stickstoffgas, also bei 100°, kochen ließ, und wobei sowohl Ulminkörper als Ameisensäure entstanden, ergibt sich indess, dass bei höherer Temperatur die Ulminsubstanz unabhängig vom Luftzutritt entstehe und also wenigstens für diesen Fall die gegebene Erklärung die richtige seyn kann. Ein anderer Umstand, welcher auf die relative Menge der Zersetzungsproducte Einfluss hat, ist die Concentration der Säure. Eine stärkere Säure begünstigt die Bildung des Ulmins, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, die etwa mit dem Verhältniss von 1 — 1½ Theilen Schwefelsäure auf 15 Theile Wasser (für 5 Theile Zucker) zusammenfällt. Eine schwächere Säure liefert beträchtlich weniger Ulmin, eine stärkere dagegen nicht verhältnissmässig mehr, und lange fortgesetztes Kochen (mit Ersatz des verdampften Wassers) hat überhaupt mehr Einfluss auf die Vermehrung desselben, wie die Concentration der Säure. Bei dem angegebenen Verhältniss bilden sich von 100 Theilen Zucker im Mittel etwa 18 Theile trockene Ulminsubstanz.

Die durch die Wirkung der Säure auf den Zucker zunächst gebildeten Ulminkörper erleiden, nach Mulder, wenn die Luft zutreten kann, eine weitere Veränderung; durch den Sauerstoff der Luft wird ein Theil ihres Wasserstoffgehalts in Wasser verwandelt und ausgeschieden, und sie gehen dadurch in zwei neue Körper, Humin und Huminsäure, über, denen die Zusammensetzung  $C_{40}H_{15}O_{15}$  zukommt. Beide haben eine schwarze oder schwarzbraune Farbe, während die Ulminkörper rein braun sind. Zu ihrer Entstehung ist, ausser dem Zutritt der Luft, erforderlich, dass die Flüssigkeit ziemlich stark, wenigstens bis über 80°, erhitzt wird, und dass sie ziemlich viel Säure enthält. Mulder scheint indess auch anzunehmen, dass bei Anwendung stärkerer Säure (worüber nichts Näheres angegeben ist) die Huminkörper direct aus dem Zucker entstehen können.

Die aus dem Zucker durch Säure gebildeten Ulminmaterien werden, nach Mulder, durch Behandlung mit Kalilösung von einander getrennt. Das hierbei ungelöst bleibende Ulmin wird zur Entfernung eines Rückhalts von Kali mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschen, worauf es ein kastanienbraunes Pulver bildet. Die Ulminsäure wird aus der alkalischen Lösung durch eine Säure gefällt und erscheint dann als braune gallertähnliche Masse, die sich in einer Flüssigkeit, welche freie Säure oder schwefelsaures Kali enthält, nicht auflöst, von reinem Wasser dagegen gelöst wird. Auch die rohe Ulminmaterie fängt, sobald durch das Waschen die freie Säure entfernt ist, an sich in dem Waschwasser aufzulösen. Durch starkes Austrocknen verliert die gefällte Ulminsäure zum Theil ihre Löslichkeit in Alkalien, indem sie in Ulmin übergeht; dasselbe geschieht vollständiger durch Digeriren mit concentrirter Salzsäure. Andererseits scheint es, dass durch Alkalien nicht blofs die schon vorhandene Ulminsäure gelöst, sondern auch aus dem Ulmin Ulminsäure erzeugt wird, denn eine Ulminsubstanz, aus welcher verdünntes Alkali nichts mehr aufnimmt, wird von concentrirterem noch zum Theil als Ulminsäure aufgelöst. Beide Körper, das Ulmin und die Ulminsäure, halten sowohl das Wasser, wie einen Theil der Ameisensäure hartnäckig zurück, und müssen daher für die Analyse

bei hoher Temperatur getrocknet werden. In dem Zustande, wie sie sich aus der Zuckerlösung abscheiden, und bei 165° getrocknet, haben sie, nach Mulder, beide die Zusammensetzung  $C_{40}H_{10}O_{14}$ , welche Formel als empirischer Ausdruck mit Mulder's Analysen ziemlich gut übereinstimmt. Das durch Alkali von der Ulminsäure befreite und bei 140° getrocknete Ulmin hat dieselbe Zusammensetzung, die aus ihrer Lösung in Alkali gefällt, und bei 195° getrocknete Ulminsäure besteht dagegen aus  $C_{40}H_{14}O_{12}$ , wornach bei der Verbindung mit Alkali 2 At. Wasser oder die Elemente desselben austreten, ohne nachher von der Ulminsäure, wenn sie frei wird, wieder aufgenommen zu werden. Es fragt sich indess, ob nicht das Ulmin oder die noch nicht mit einer Basis verbunden gewesene Ulminsäure bei 195° auch noch Wasser verloren haben würde, und ob bei dieser Temperatur nicht auch schon eine partielle Zersetzung eintritt. In ihrer Verbindung mit Basen hat die Ulminsäure, nach Mulder, ebenfalls die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12}$ . Zur Bestimmung derselben diente die Analyse des ulminsäuren Kalis, des ulminsäuren Ammoniaks und des ulminsäuren Silberoxyd-Ammoniaks. Ersteres, dessen Bereitung nicht näher angegeben ist, besteht aus  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot KO$ . Das Ammoniaksalz, durch Auflösen der Ulminsäure in Ammoniak und Verdampfen zur Trockne dargestellt und bei 140° getrocknet, hat die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot NH_4O$ ; bei höherer Temperatur verliert es Ammoniak. Das Ammoniak-Silbersalz, durch Fällen des neutralen Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd dargestellt, bildet einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei 140° aus  $C_{40}H_{14}O_{12} \cdot NH_4O + C_{40}H_{14}O_{12} \cdot AgO$  besteht. Die Analyse der aus dem Ammoniaksalz gefällten Blei- und Barytverbindung gab dagegen mit der angenommenen Formel nicht übereinstimmende Resultate. Jedenfalls scheint sich aus den Analysen Mulder's zu ergeben, dass die Ulminsäure 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass ihr Gehalt an Wasserstoff im Verhältniss zum Sauerstoff größer ist, als dem Verhältniss, worin diese beiden Elemente Wasser bilden, entspricht.

Die Annahmen, welche Mulder hinsichtlich der Existenz und Zusammensetzung der Huminmaterien macht, stützen sich auf folgende Versuche: eine Mischung von 4 Th. Zucker, 1 Th. concentrirter Salzsäure und 10 Th. Wasser wurde an der Luft gekocht, bis das Ausgeschiedene eine schwarzbraune Farbe angenommen hatte, dann dasselbe abfiltrirt, gewaschen und mit Ammoniak behandelt. Dieses löste einen Theil mit dunkler, fast schwarzer Farbe auf, während ein anderer Theil zurückblieb, welcher bei der Analyse nahezu die Zusammensetzung des Ulmins zeigte. Die Ammoniaklösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand analysirt; aus den dabei gefundenen Zahlen entwickelt Mulder die Formel  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_4O$ , und nimmt an, dass dieser Körper huminsäures Ammoniak und die mit Basen verbundene Huminsäure nach der Formel  $C_{40}H_{12}O_{12}$  zusammengesetzt sey. Ein Theil dieser Ammoniakverbindung wurde in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Der Niederschlag, huminsäures Silberoxyd, enthielt kein Ammoniak und zeigte sich, bei 100° getrocknet, nach der Formel  $C_{40}H_{13}O_{13} \cdot AgO$  oder  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot AgO + 3HO$  zusammengesetzt. Die aus dem Zucker durch Salzsäure gebildete Substanz hält er demnach für ein Gemenge von Ulmin und Huminsäure. In einem anderen Versuche, wo 5 Th. Zucker mit 1 Th. Schwefelsäure und 10 Th. Was-

ser gekocht wurden, bildete sich eine Materie, deren in Alkalien löslicher Theil die Zusammensetzung der Ulminsäure besaß, während der in Alkali unlösliche schwarz gefärbte Antheil bei der Analyse Zahlen gab, welche der Formel  $C_{40}H_{15}O_{15}$  sich nähern, wonach Mulder ihn als Humin ansieht, und demselben diese Zusammensetzung beilegt. Diese Versuche sind die einzigen, welche den im Betreff der Huminsubstanzen von Mulder gemachten Annahmen zur Begründung dienen. Es scheint indess, dass sie durch dieselben nicht hinlänglich begründet sind, insofern die analysirte Materie, statt ein bestimmter ungemengter Körper, offenbar eben so gut Gemenge von Ulmin oder Ulminsäure mit einem daraus entstandenen, dunkler gefärbten Zersetzungsproduct seyn, und ein solches Gemenge bei der Analyse auch Zahlen geben konnte, die mit irgend einer Formel mehr oder weniger übereinstimmen. Um die Zusammensetzung der Huminmaterien sicherer zu bestimmen, erscheint es wenigstens als unerlässlich, Producte von verschiedenen Bereitungen zu analysiren und dabei eine übereinstimmende Zusammensetzung derselben nachzuweisen, so wie auch dieselben nochmals mit verdünnter Säure an der Luft zu kochen, und zu zeigen, dass sie dabei nicht weiter verändert werden, sondern eine constante Zusammensetzung annehmen. Dass letzteres, wenigstens bei Anwendung stärkerer Säure, nicht der Fall ist, hat Mulder selbst gefunden; durch Behandeln mit einer stärkeren Säure, z. B. durch Kochen mit gewöhnlicher Salzsäure, verwandeln sich die Huminsubstanzen nach ihm unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft und Bildung von Ameisensäure in eine ganz schwarze Materie, die in Alkali theils löslich, theils unlöslich ist. Diese Materie enthält mehr Kohlenstoff und weniger Sauerstoff wie die Huminsubstanz, bei ziemlich unverändertem oder vielleicht etwas vergrößertem Wasserstoffgehalte. In demselben Sinne werden die Huminstoffe verändert durch Kochen mit concentrirter Kalilauge, ohne dass dazu der Luftzutritt nothwendig ist; es bildet sich dann auch eine schwarze Substanz von ähnlicher Zusammensetzung, die von dem Alkali gelöst und daraus durch Säure gefällt wird.

Gleich dem Zucker werden auch andere ihm in der Zusammensetzung ähnliche Körper, wie Gummi, Stärke etc., beim Kochen mit verdünnter Säure allmählig in humusartige Stoffe verwandelt, deren Bildung indess wahrscheinlich immer die Umwandlung in Zucker vorausgeht.

Dieselben Ulmin- und Humin-Materien, wie aus Zucker, bilden sich nach Mulder auch, wenn man Protein oder einen der sogenannten Proteinkörper, z. B. Eiweiß, mit Salzsäure behandelt. Das Protein, für welches Mulder die Formel  $C_{40}H_{31}N_5O_{12}$  annimmt, zersetzt sich dabei nach ihm unter Zutritt von 2 At. Sauerstoff aus der Luft zunächst in Chlorammonium und in Ulmin und Ulminsäure, welche dann weiterhin in Humin und Huminsäure übergehen.

2) Humusartige Stoffe, gebildet durch Behandlung organischer Stoffe mit Alkalien. Eine große Anzahl sehr verschiedenartiger organischer Körper, z. B. die Gallussäure, die Cetrarsäure u. A., besitzt die Eigenschaft, in Berührung mit freiem Alkali sich in braune Materien zu verwandeln, die sich mit dem Alkali verbinden und bei deren Bildung gewöhnlich der Sauerstoff der Luft wesentlich mitwirkend ist. Die so entstandenen Materien sind zum Theil wenig oder gar nicht näher untersucht, und es wird in Betreff ihrer auf die Körper, aus denen sie entstehen, verwiesen. Zucker, Gummi, Stärke

und andere Stoffe von ähnlicher Zusammensetzung erleiden, nach Malaguti, durch Kochen mit einer Alkalilösung dieselbe Veränderung wie durch Säuren; es bildet sich ein brauner, der Huminsäure ähnlicher Körper, und wenn die Luft Zutritt hat, entsteht zugleich Ameisensäure. Am leichtesten erleidet diese Veränderung der Traubenzucker, dessen braunes Zersetzungsproduct den Namen Melasinsäure erhalten hat (s. d. Art. und d. Art. Glucinsäure) Pflanzenfaser, z. B. Sägespäne, wird durch concentrirte Alkalilösung in ähnlicher Weise verändert, jedoch sehr langsam, und das Alkali zersetzt dabei zunächst die incrustirende Materie. Beim Erhitzen der Holzfaser mit geschmolzenem Kalihydrat entstehen, nach Peligot<sup>1)</sup>, Ameisensäure und weiterhin unter Entwicklung von Wasserstoffgas Oxalsäure; zugleich bildet sich ein brauner Körper, der auch Ulminsäure und Huminsäure genannt worden ist, und welcher, wenn die Einwirkung so lange fortgesetzt wurde, bis ein Theil von ihm unter Entwicklung von Wasserstoffgas und Bildung von Oxalsäure wieder zerstört ist, nach Peligot, 72,5 Kohlenstoff, 6,0 Wasserstoff und 22,5 Sauerstoff enthält.

3) Humusartige Stoffe, entstanden durch Fäulnis und Verwesung organischer Körper. Wurzeln, Blätter, Holz und alle Theile abgestorbener Pflanzen verlieren, wenn sie gewissen, einer solchen Veränderung günstigen Einflüssen ausgesetzt sind, allmählig ihre Structur und ihren Zusammenhang und verwandeln sich in eine zerreibliche, erdige, mehr oder weniger dunkelbraun gefärbte Masse. Thierische Stoffe, denselben Einflüssen ausgesetzt, lassen, nachdem die erste, gewöhnlich von der Entwicklung übelriechender Producte begleitete Periode ihrer Fäulnis beendet ist, meist eine ähnliche Masse als Rückstand. Die so gebildete Masse nennt man im Allgemeinen Moder, oder wenn sie in der obersten Erdschicht durch Zerstörung theils der dem Erdboden verbliebenen Pflanzenreste, theils der ihm zugeführten Düngstoffe gebildet ist, Humus. Die Einflüsse, welche diese Veränderung der organischen Stoffe bedingen, sind im Allgemeinen dieselben, wie die, welche überhaupt den Eintritt der Fäulnis vermitteln, also vorzüglich Gegenwart von Wasser und einer gewissen Menge Luft, und ein gewisser weder zu hoher noch zu niedriger Wärmegrad. Die verschiedenen organischen Stoffe erleiden diese Veränderung ungleich rasch; die in Wasser löslichen erleiden sie rascher wie die unlöslichen, und Stoffe wie die Harze, die Fette und andere von ähnlicher Beschaffenheit widerstehen ihr zum Theil sehr lange, so dass sie oft mehr oder weniger unverändert dem Humus beigemischt sind und durch Alkohol oder Aether daraus ausgezogen werden können. Ausserdem hängt der Grad der Zersetzbarkeit hauptsächlich von der Zusammensetzung ab; sie zersetzen sich im Allgemeinen um so rascher, je complexer ihre Zusammensetzung ist, d. h. je gröfser die Anzahl sowohl der Elemente, welche sie enthalten, wie der Atome, die von diesen Elementen in die Verbindung eingehen. Die stickstoffhaltigen Materien, welche meist auch Schwefel oder Phosphor, oder beide enthalten, unterliegen daher dieser Veränderung am schnellsten; hat sie einmal mit diesen begonnen, so ergreift sie auch die stickstofffreien Körper und die Zersetzung derselben schreitet nun weit rascher fort, als wenn sie für sich den dieselbe begünstigenden Umständen ausgesetzt

<sup>1)</sup> Journ. l. prakt. Chem. Bd. 18, S. 188.

werden. Deshalb fault z. B. Holz leichter, wenn es noch seine zum Theil stickstoffhaltigen Saftbestandtheile enthält, als wenn ihm diese zuvor durch Extraction entzogen wurden. Die Zersetzung der Stoffe von mehr complexer Zusammensetzung scheint also den einfacher zusammengesetzten gewissermaßen den Impuls zur Zersetzung zu geben, und ist für den Beginn derselben, wenn nicht nothwendige Bedingung, doch jedenfalls sehr förderlich. Ist die Zersetzung einmal eingetreten, so üben die in Zersetzung begriffenen Materien überhaupt denselben Einfluss auf die noch nicht zersetzten aus; ist z. B. ein Stück Holz an einer Stelle in Fäulniss gerathen, so ergreift diese auch leichter als sonst die übrigen noch gesunden Theile, und selbst anderes Holz, welches sich in der Nähe befindet, wird, wenn die Umstände im Uebrigen es begünstigen, davon angesteckt. Vielleicht hängt mit diesen räthselhaften Erscheinungen die von Saussure entdeckte Thatsache zusammen, dass der Humus das Vermögen besitzt, aus einem Gemenge von Wasserstoff- und Sauerstoffgas diese Gasarten zu verdichten und zur Wasserbildung zu veranlassen (vergl. den Artikel Fäulniss und Gährung).

Die Bildung des Humus aus den organischen Körpern erfolgt durch einen chemischen Process, der zwar im Einzelnen noch sehr wenig bekannt ist, welchem aber allem Anscheine nach die Einrichtung der Natur zu Grunde liegt, dass alles Organische zuletzt in unorganische Verbindungen, also hauptsächlich in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, zerfallen muss, um in diesen wieder neuen Generationen lebender Wesen das Material für ihre Entstehung und Ausbildung zu liefern. In diese Verbindungen zerfallen die organischen Körper nicht auf einmal, sondern, indem gewisse Mengen ihrer Elemente austreten, entstehen aus ihnen zunächst neue organische Stoffe, die wahrscheinlich vermöge ihrer einfacheren oder jedenfalls anders beschaffenen Zusammensetzung den vorhandenen zersetzenden Einflüssen einen größeren Widerstand leisten; indem diese sich weiter und vielleicht in anderer Art wie die ursprünglichen Körper zersetzen, können aus ihnen wieder andere entstehen, und so kann vielleicht ein organischer Stoff, bevor er ganz in unorganische Producte zerfällt, eine Reihe von Zwischenproducten bilden, in denen die Elemente in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen vereinigt sind. Ein solches Zwischenproduct, welches sich in seiner Weise beständig zersetzt und verändert, ist auch der Humus. Der bis zu seiner Bildung stattfindende Vorgang ist nicht näher ermittelt, und kann bei verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Umständen sehr verschieden seyn; der Hauptsache nach aber besteht er darin, dass die einzelnen Elemente ihren gegenseitigen Verwandtschaften und ihrem Streben, einfachere Verbindungen zu bilden, folgen, und dass Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, so wie Phosphor und Schwefel, indem sie mehr zur Bildung gasförmiger Verbindungen geneigt sind, zunächst und in verhältnissmäßig größerer Menge entweichen wie der Kohlenstoff, so dass ein an Kohlenstoff relativ reicheres Product zurückbleibt. Hat die Luft bei dieser Veränderung nur beschränkten Zutritt, in welchem Falle man sie vorzugsweise Fäulniss nennt, so verbinden sich die austretenden Elemente nur unter einander oder mit den Bestandtheilen des Wassers, und bilden theils unorganische Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, Wasserstoff, Schwefel- und Phosphorwasserstoff, Ammoniak, theils Stoffe, die

noch, nach dem System der organischen Natur zusammengesetzt sind, wie Ameisensäure, Essigsäure (z. B. in Torfmooren) und die noch ganz unbekanntem gasförmigen Materien, welche im Verein mit Schwefel- und Phosphorwasserstoff in der Nähe der faulenden Körper oft einen so widerwärtigen Geruch verbreiten, und die dann durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft allmählig in unorganische Stoffe zerfallen. Kann dagegen die Luft zu allen Theilen der in Zersetzung begriffenen Materie hinzutreten, in welchem Fall man die Zersetzung eine Verwesung nennt, so findet weniger die Bildung wasserstoffreicher und riechender Producte Statt, obgleich sie, namentlich bei den Stoffen von complexer Zusammensetzung, dennoch im Anfange nicht ganz beseitigt ist; es tritt in diesem Fall gewissermaßen eine langsame Verbrennung ein, der Sauerstoff der Luft wird in großer Menge absorbiert, und der austretende Wasserstoff und Kohlenstoff verbinden sich theils mit ihm, theils mit dem Sauerstoff der verwesenden Materie selbst, ganz oder größtentheils zu Wasser und Kohlensäure. Der Stickstoff verwandelt sich auch hier in Ammoniak, welches theils in Verbindung mit Kohlensäure von Wasser aufgelöst oder in Gasform in die Luft geführt wird, theils mit gebildetem säureartigen Humus oder mit den Säuren der vorhandenen unorganischen Salze oder mit aus dem Phosphor und Schwefel entstandener Phosphor- und Schwefelsäure sich verbindet, oder auch, wenn kohlenzure Alkalien oder Erden zugegen sind, zur Bildung salpetersaurer Salze Veranlassung giebt. Enthielt die verwesende Substanz organische Stoffe in Verbindung mit unorganischen Basen, so werden dieselben ebenfalls zerstört und die Basen verwandeln sich theils in kohlenzure Salze, theils gehen sie mit den Humusstoffen Verbindungen ein, die sich ihrerseits weiter zersetzen. Durch vorhandene basische Stoffe wird die Zerstörung der organischen Materie beschleunigt, was sich durch eine Art von prädisponirender Verwandtschaft, indem solche Stoffe erst mit dem Humus und dann mit der Kohlensäure sich zu verbinden streben, einigermaßen erklären lässt. Hierauf scheint die Wirksamkeit von Kalk, Asche etc., wenn man diese auf die Felder trägt, zum Theil zu beruhen. Sind verschiedene Theile der in Zersetzung begriffenen Substanz dem Luftzutritt in verschiedenem Maße ausgesetzt, so kann gleichzeitig in gewissen Theilen die Fäulnis, in anderen die Verwesung vorherrschen. Bei der Bildung und Veränderung des Humus in gewöhnlichem bearbeiteten Boden, bildet wohl immer die Verwesung den vorherrschenden Process; die Auflockerung des Bodens durch Bearbeitung dient dazu, diese Verwesung, also das Zerfallen in Wasser, Kohlensäure und Ammoniak zu befördern, und bildet dadurch, abgesehen von anderen günstigen Wirkungen, eins der wirksamsten Mittel, die Fruchtbarkeit des Bodens zu erhöhen, insofern jene drei Stoffe von der Pflanze aufgenommen und zur Bildung ihrer Bestandtheile verwendet werden. Bei der Zerstörung der Pflanzenstoffe an sumpfigen oder beständig von Wasser bedeckten Stellen ist dagegen die Zersetzung vorherrschend eine Fäulnis. Als flüchtiges Product entweicht dabei u. a. Sumpfgas und der Rückstand bildet einen braunen oder durch erdige Beimengungen anders gefärbten Schlamm, der sich oft durch die Eigenschaft auszeichnet, auf die Haut einen gewissen Reiz auszuüben und die Bildung eines Ausschlags zu bewirken, weshalb er an manchen Orten zu sogenannten Schlammbädern benutzt wird. Hierher gehörende und zum Theil zugleich durch andere Einwirkungen veränderte Producte

sind auch der Torf, die Braunkohle und die Steinkohle, hinsichtlich deren im Uebrigen auf die betreffenden Artikel verwiesen wird.

Da die Stoffe, welche der Humusbildung unterliegen, von sehr gemengter und mannigfacher Beschaffenheit sind und verschiedene organische Stoffe wahrscheinlich auch verschiedene Producte geben; da ferner die verschiedenen Stoffe ungleich rasch verändert werden, und demnach die weiter in der Zersetzung vorgeschrittenen Producte des einen mit den erst weniger oder noch gar nicht veränderten Resten des anderen sich mischen, so scheint es auf den ersten Blick, dass der Humus ein Gemenge vieler verschiedener Stoffe seyn muss. Bei näherer Betrachtung ergibt sich indess, dass seine Zusammensetzung vielleicht einfacher ist, als es hiernach den Anschein hat. Die Stoffe, welche die Hauptmasse aller Pflanzentheile bilden, wie Cellulose, Gummi, Stärke, Zucker u. a., sind einander in der Zusammensetzung sehr ähnlich; sie enthalten sämmtlich Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers, und können also gewissermassen als Verbindungen von Kohlenstoff mit mehr oder weniger Wasser angesehen werden. Es bedarf also bei ihnen nur der Aufnahme oder des Austretens von Wasser, um in einander überzugehen und dann durch einen gleichen Process bei ihrer Umwandlung in Humus ein und dasselbe Product zu geben. Ein ähnliches Verhältniss findet bei den allgemein verbreiteten stickstoffhaltigen Körpern des Pflanzen- und Thierreichs, den sogenannten Proteinstoffen, wie Casein, Fibrin etc., Statt; auch sie können wegen der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung leicht in einander übergehen und bei der Humusbildung durch einen gleichen Vorgang dasselbe Product zurücklassen. Gleiches gilt vielleicht noch von anderen Körpergruppen, kurz, es erscheint nicht unmöglich, dass aus den so sehr verschiedenen organischen Materien, nachdem sie die ersten Stadien der Zersetzung in abweichender Art durchlaufen haben, Körper gebildet werden, die einander in der Zusammensetzung mehr und mehr ähnlich sind, und das demnach aus einer Gruppe ursprünglich verschiedener Stoffe bei der Humusbildung ein und dasselbe Product entstehen kann. Die aus verschiedenen Körpergruppen entstandenen Materien können auch vielleicht bei ihrer weiteren Zersetzung sich in der Zusammensetzung mehr und mehr nähern und so als Endresultat ein gemeinschaftliches Product liefern, welches dann der weiteren Veränderung unterliegt. Nach dieser Ansicht, welche indess eine bloße Hypothese ist, würde die Art der Zersetzung in demselben Maasse gleichförmiger werden, als die Veränderung weiter fortschreitet. Die Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht gründet sich theils auf die schon angeführte Voraussetzung, dass bei der Fäulnis und Verwesung die zurückbleibenden Elemente sich in immer einfacheren und stabileren Verhältnissen verbinden, dass also in dem Maasse, als die Zersetzung fortschreitet, eine immer gröfsere Anzahl von Verbindungsarten und Verbindungsverhältnissen ausgeschlossen wird, theils auf den Umstand, dass aus so sehr verschiedenen Körpern und durch verschiedene zersetzende Ursachen Stoffe gebildet werden, die unter einander und mit den Humusstoffen die gröfste Aehnlichkeit haben, und die eben deshalb sich immer zu bilden scheinen, weil sie in ihrer Zusammensetzung eine grofse Stabilität besitzen und deshalb zersetzenden Wirkungen besser als andere Stoffe widerstehen können. Soll auch damit nicht behauptet werden, dass alle diese Materien identisch sind, so ist es doch gut, im

Auge zu behalten, dass ihrer Aehnlichkeit und ihrer häufigen Bildung eine allgemeine Ursache zu Grunde zu liegen scheint.

Wird auf die Einzelheiten bei der Vermoderung nicht weiter eingegangen, sondern blofs gefragt, in welchem Sinne sich dabei die Zusammensetzung des Ganzen verändert, so kann diese Frage einigermaßen nach Versuchen beantwortet werden. In faul gewordenem Eichenholz, welches aus dem Innern eines hohlen Eichenstammes genommen worden war und eine dunkelbraune Farbe besafs, fanden Will und Meyer 56,21 Proc. Kohlenstoff und 4,86 Proc. Wasserstoff. Ein anderes Stück von lichtbrauner Farbe enthielt 53,56 Proc. Kohlenstoff und 5,16 Proc. Wasserstoff. Aus diesen Analysen, verglichen mit denen des unveränderten Holzes (s. d. Art. Holz), ergibt sich, dass bei der Vermoderung des Holzes der Kohlenstoffgehalt relativ gröfser wird, der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff dagegen abnimmt, und zwar letzterer in weit gröfserem Verhältniss als ersterer. Andererseits fand Saussure, dass vermoderndes Holz, eben so wie Humus, aus der Luft Sauerstoffgas absorbiert und ein dem Volumen desselben gleiches Volum Kohlensäure entwickelt. Hieraus scheint zu folgen, dass der Vorgang wesentlich darin besteht, dass ein Theil des Kohlenstoffs mit dem Sauerstoff der Luft Kohlensäure bildet, und dass zugleich Antheile von Wasserstoff und Sauerstoff sich zu Wasser verbinden und als solches austreten, ferner, da der procentische Kohlenstoffgehalt gröfser wird, dass der letztere Vorgang den ersteren überwiegt. Wahrscheinlicher ist indess, in Rücksicht auf die gröfsere Verbrennlichkeit des Wasserstoffs, die Annahme, dass der Sauerstoff der Luft sich mit dem Wasserstoff verbindet, und dass der Sauerstoff der gebildeten Kohlensäure aus dem Holze herkommt. Dies erfordert freilich, wenn die Beobachtung von Saussure richtig ist, die weitere Annahme, dass für je 1 At. gebildeter Kohlensäure 2 Aeq. Wasserstoff oxydirt werden, woraus, wenn nicht etwa eine Aufnahme und Zersetzung von Wasser mit zu Hülfe genommen wird, folgen würde, dass der vermodernde Körper immer ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff und immer reicher an Kohlenstoff werde, und zuletzt eine gewisse Menge Kohlenstoff als Rückstand lasse. So einfach und im Verlaufe der Zersetzung sich gleichbleibend ist indess der Vorgang wohl nicht, und man darf bis auf weitere Versuche annehmen, dass das von Saussure gefundene Resultat mehr ein zufälliges war, und dass es zwar für gewisse Perioden der Zersetzung, aber nicht für alle Geltung hat. Mit dem Resultat der Mulder'schen Versuche, nach welchem beim Uebergang des Ulmins in die Huminkörper gar keine Kohlensäure gebildet, sondern nur Wasserstoff oxydirt und dem Rest ausserdem noch Sauerstoff hinzugefügt wird, steht es jedenfalls ganz im Widerspruch.

Um von einem in der Vermoderung weit vorgeschrittenen Körper und seiner Zusammensetzung ein allgemeines Bild zu geben, mag eine von Braconnot ausgeführte Untersuchung von Getreide, welches, vielleicht Jahrhunderte lang, in einem durch Erde verschütteten feuchten Gewölbe gelegen hatte und zufällig wieder aufgefunden wurde, hier eine Stelle finden. Die Körner hatten zwar ihre Gestalt und den Glanz der Oberhaut beibehalten, aber sie waren schwarz und zerfielen bei dem geringsten Druck zu einem schwarzen Pulver. Beim Behandeln mit heifsem Wasser gaben sie eine gelbe Flüssigkeit, die nach dem Abdampfen eine braungelbe Masse zurückliess, welche aus salpetersaurer Kalkerde und salpetersaurem Kali, etwas Chlorkalium und Chlornatrium

und einer geringen Menge organischer Materie bestand. Aus den mit Wasser ausgezogenen Körnern wurde durch Alkohol eine Spur einer braungelben Substanz aufgelöst, die nach dem Verdunsten des Alkohols zurückblieb und eine wachsähnliche Consistenz hatte. Die Körner wurden darauf mit einer schwachen Kalilösung erwärmt und das darin Lösliche vollständig ausgezogen; die Lösung war schwarzbraun und gab mit Säuren einen eben so gefärbten Niederschlag. Die mit Alkali behandelten Körner wurden nun mit Salzsäure ausgezogen, welche Kalkerde, Eisenoxyd und phosphorsaure Kalkerde daraus auflöste, und dann aufs Neue mit Kali behandelt, welches wieder eine große Quantität der schwarzbraunen Materie daraus auflöste, welche demnach in den Körnern mit den Basen verbunden gewesen war. Nach allen diesen Behandlungen blieb endlich eine schwarze, der Kohle ähnliche, unlösliche Materie als Rückstand, deren Gewicht 30 Procent von dem der Körner betrug.

Es bleibt nun übrig, den Humus, wie er in der Acker- oder Damm-erde enthalten ist, einer speciellen Betrachtung zu unterwerfen. Dabei handelt es sich jedoch nur darum, die Ergebnisse, welche die bisherigen Untersuchungen darüber geliefert haben, zusammenzustellen, und es ist dabei im Voraus zu bemerken, dass die Kenntniss des Humus noch sehr mangelhaft ist. Unter den älteren Untersuchungen über den Humus sind die von Saussure, Sprengel und Berzelius die wichtigsten; in neuerer Zeit haben vorzüglich Mulder und Hermann sich mit der Untersuchung desselben beschäftigt. Nach den Versuchen der ersteren Chemiker besteht die Hauptmasse des Humus aus einem säureartigen und einem indifferenten Körper, von denen der erstere *Huminsäure*, der letztere *Humin* genannt wurde. Das Humin geht durch den Einfluss von Salzbasen zum Theil in Huminsäure über, und vielleicht ist dieselbe überhaupt auf diese Weise aus dem Humin entstanden. Ein Theil des Humins ist jedoch in alkalischen Flüssigkeiten unlöslich und hat eine dunkle, fast schwarze Farbe; er wurde mit dem Namen *Humuskohle* belegt. Neben diesen Stoffen, die schon von Saussure und Sprengel unterschieden und untersucht wurden, fand Berzelius noch zwei andere, denen er, weil er sie auch in gewissen Quellwässern gefunden hatte, die Namen *Quellsäure* und *Quellsatzsäure* gab. Die hauptsächlichsten Angaben über diese Körper sollen, aus Berzelius' Lehrbuch der Chemie IV. Aufl. Bd. 8. entlehnt, hier wieder gegeben werden.

*Huminsäure*, *Humin* und *Huminkohle*. Extrahirt man Damm-erde mit Wasser, so löst dieses neben den löslichen Salzen des Bodens Quellsäure und eine gewisse Menge Humin oder Huminsäure daraus auf. Die Lösung ist gelb und liefert durch Verdunsten im Wasserbade ein gelbes Extract, das sog. *Humusextract*, welches beim Behandeln mit wenigem Wasser sich nicht klar wieder auflöst, sondern einen braunen absatzähnlichen Stoff ungelöst lässt. Dieser Stoff besteht hauptsächlich aus *Quellsatzsäure*, welche beim Verdunsten der Lösung durch den Sauerstoff der Luft aus der Quellsäure gebildet wird. Das Extract liefert bei der trockenen Destillation unter den Producten Ammoniak, was Berzelius von einem Stickstoffgehalt der Quellsäure und Quellsatzsäure ableitet, und seine Lösung im Wasser reagirt sauer. Wird die mit Wasser ausgelaugte Erde mit einer verdünnten Alkalilösung behandelt, so färbt diese sich braun und löst eine gewisse Menge Hu-

minsäure auf; der größte Theil derselben ist jedoch in der Erde meistens mit Kalkerde und anderen Basen verbunden und kann durch das Alkali erst ausgezogen werden, nachdem diese Basen zuvor durch Behandlung mit Salzsäure von der Huminsäure getrennt und aufgelöst wurden. Das Alkali löst außer der Huminsäure auch Quellsäure und Quellsatzsäure auf, diese bleiben indess, nach Mulder, wenn die Lösung mit einem Ueberschuss von Salzsäure vermischt wird, in der sauren Flüssigkeit gelöst, während die Huminsäure dadurch gefällt wird. Die ausgeschiedene Huminsäure bildet einen gelatinösen Niederschlag, welcher beim Trocknen stark zusammenschrumpft, und dunkelbraune, fast schwarz gefärbte, auf dem Bruch glasartig glänzende Klumpen bildet. Sie hat einen säuerlich zusammenziehenden Geschmack und reagirt auf Lackmuspapier stark sauer, was nicht von einem Gehalt an der zur Fällung angewandten Säure herrührt. Bei unvollständiger Fällung durch Säure enthält der Niederschlag dagegen eine gewisse Menge Alkali. Die frisch gefällte Huminsäure ist im Wasser, welches freie Säure enthält, unlöslich, so dass nach der Fällung die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint; sobald aber beim Auswaschen die freie Säure entfernt ist, fängt sie an sich zu lösen, und reines Wasser kann bis zu  $\frac{2}{3}$  Proc. seines Gewichts von ihr auflösen. Die Lösung ist gelb-braun, und die Huminsäure wird durch freie Säure, jedoch nicht durch Kohlensäure, daraus wieder ausgeschieden. Nach dem vollständigen Austrocknen hat sie jedoch diese Löslichkeit in Wasser verloren. Von Alkohol wird die Huminsäure schwer und unvollständig aufgelöst. Die Auflösung röthet Lackmus, was der ungelöste Theil nicht thut, obschon er in Alkali löslich ist. Von concentrirter Schwefelsäure wird die Huminsäure mit schwarzer Farbe gelöst und unter Entwicklung von schwefliger Säure verkohlt. Von Salpetersäure wird sie unter Bildung von Stickoxyd- und Kohlensäuregas gelöst; die Lösung enthält Oxalsäure und sogenannten künstlichen Gerbstoff. Bei der trockenen Destillation wird sie mit Zurücklassung metallisch glänzender Kohle und Bildung der gewöhnlichen Zersetzungsproducte zerstört.

Mit den Alkalien bildet die Huminsäure lösliche Verbindungen, welche, wenn man das Alkali mit einem Ueberschuss von Huminsäure in Berührung bringt, vollkommen neutral erhalten werden können. Von den kohlen-sauren Alkalien wird die Huminsäure nicht immer gelöst; wenn es aber geschieht, so verwandelt sich das Alkali halb in huminsaures und halb in doppelt-kohlen-saures Salz, welches letztere beim Kochen zersetzt wird, und bei Ueberschuss an Huminsäure ganz in huminsaures Salz verwandelt werden kann. Beim Verdunsten bleibt das huminsäure Alkali als eine schwarze glänzende, leicht zerreibliche, schwach bitter schmeckende Masse zurück. Wird eine Auflösung von Huminsäure in überschüssigem Kali der Luft ausgesetzt, so absorbirt sie Sauerstoff, und nach einiger Zeit ist das Alkali zum Theil kohlen-sauer geworden. Die Verbindung der Huminsäure mit den alkalis-chen Erden sind braune Niederschläge, welche beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit einer Auflösung des Erdsalzes gefällt werden. Sie sind in feuchtem Zustande in geringem Grade in Wasser löslich, verlieren aber diese Löslichkeit durch Austrocknen. Das Barytsalz wird, nach Sprengel's Versuchen, von 5200, das Kalksalz von 2000, und das Talkerdesalz von 160 Thl. kalten und von etwas weniger heißen Wassers aufgelöst. An der Luft werden sie verändert, wobei die Basis

sich zum Theil in kohlsaures Salz verwandelt. Die Thonerde-Verbindung, durch Fällung aus Alaun erhalten, ist ein Niederschlag, welcher in 4200 Thl. Wasser löslich ist und auch von kaustischen und kohlsauren Alkalien, selbst von Ammoniak, in großer Menge gelöst wird. Eisenoxydsalze geben in huminsaurem Alkali einen starken Niederschlag, auflöslich in 2300 Thl. Wasser und leicht löslich in kaustischen und kohlsauren Alkalien. In der Auflösung von huminsaurem Eisenoxyd wird, nach Sprengel, das Eisen durch Blutlaugensalz, Schwefelwasserstoff oder Gerbsäure nicht eher angezeigt, als bis es durch eine Säure frei gemacht ist. Das Blei- und Kupfersalz sind beide in Alkalien löslich, und aus der Lösung des ersteren soll durch Schwefelwasserstoff das Blei nicht gefällt werden.

Nach Berzelius hat die Huminsubstanz, so wie sie im Boden vorkommt, keine saure Reaction, sondern ist ein ganz neutraler Körper: die saure Reaction erlangt sie erst, wenn sie mit einer Basis verbunden und durch eine Säure wieder davon abgeschieden wird, wobei sie in Huminsäure übergeht. Die in freiem Zustande im Boden enthaltene Huminmaterie scheint überhaupt das auszumachen, was Berzelius Humin nennt, wonach bloß der mit Basen verbundene Antheil als Huminsäure betrachtet würde. Was man Humuskohle nannte, ist eine schwarze oder schwarzbraune Substanz, welche, gemengt mit Sand, Thon und anderen Gemengtheilen der Erde, nach dem vollständigen Ausziehen derselben mit Salzsäure und Alkali ungelöst bleibt. Sie ist in allen Flüssigkeiten unlöslich, wird aber, nach Saussure, durch längere Einwirkung der Luft und des Wassers, wobei Kohlensäure erzeugt wird, in Alkali löslich, aus welchem sie dann durch Säure als Huminsäure gefällt wird. Beim Erhitzen an der Luft brennt sie wie Zunder, ohne eine Flamme zu geben.

Quellsäure (Humusquellsäure, *acidum crenicum*) und Quellsatzsäure (Apokrensäure, *acidum apocrenicum*). Diese Körper wurde von Berzelius zuerst bei der Untersuchung des Wassers der Porla-Mineralquelle in Ostgothland aufgefunden, welchem Umstand sie ihren Namen verdanken. Sie scheinen allgemeine und sehr verbreitete Zersetzungsproducte organischer Stoffe zu seyn. Außer im Humus und im faulen Holz, so wie in manchen Wässern, finden sie sich, nach Berzelius, hauptsächlich in dem aus mehreren eisenhaltigen Wässern abgesetzten Ocker und in natürlichen Ockerarten und Sumpferzen, in Gestalt eines basischen Eisensalzes. In Verbindung mit Kieselsäure sind sie im Bergmehl und Polirschiefer enthalten, wo sie wahrscheinlich durch Fäulniß der Thierchen, aus deren zurückgebliebenen Panzern diese Stoffe hauptsächlich bestehen, entstanden sind. Zu ihrer Darstellung bedient man sich am besten einer dieser Materien. Der zerriebene Ocker oder das Sumpferz wird zu diesem Zweck mit einer Lösung von kaustischem Kali gekocht, bis das Ungelöste, welches immer einen Theil der Säuren zurückhält, ein flockiges Ansehen wie Eisenoxydhydrat angenommen hat. Aus dem Bergmehl oder Polirschiefer werden die Säuren dagegen mit Ammoniak ausgezogen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand wieder in Wasser gelöst, um etwa mit aufgelöste Kieselsäure abzuscheiden. Die filtrirte Kali- oder Ammoniak-Lösung wird dann mit Essigsäure übersättigt, so dass sie deutlich sauer reagirt, und hierauf mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd vermischt. Dadurch wird die Quellsatzsäure in

Verbindung mit Kupferoxyd als brauner Niederschlag gefällt, während das quellsaure Kupferoxyd, welches grün ist, in der freien Säure gelöst bleibt. Ist der Niederschlag nicht rein braun, sondern grünlich, so muss zu diesem Zweck noch mehr Säure zu der Flüssigkeit hinzugefügt werden. Das quellsaure Kupferoxyd wird abfiltrirt und ausgewaschen, das Waschwasser aber nicht mit der übrigen Flüssigkeit vereinigt, weil der Niederschlag sich in demselben in geringer Menge auflöst. Die filtrirte Flüssigkeit wird bis zur Sättigung der Säure mit kohlen saurem Ammoniak vermischt, welches auch in geringem Ueberschuss hinzugefügt werden kann, und dann mit überschüssigem essigsäurem Kupferoxyd gelinde, z. B. bis  $50^{\circ}$ , erwärmt, wodurch das quellsaure Kupferoxyd als graugrüner Niederschlag abgeschieden wird. Die Flüssigkeit nimmt dabei, wenn alle Quellsäure ausgeschieden ist, eine rein blaue Farbe an; ist sie noch grün gefärbt, so muss, um den Rest der Quellsäure auszuscheiden, das Erwärmen fortgesetzt oder noch kohlen saures Ammoniak hinzugefügt werden. Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag wird mit wenig Wasser angerührt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt, dann die Mischung in eine zu verschließende Flasche gegossen und in derselben 24 Stunden oder so lange stehen gelassen, bis das Schwefelkupfer sich abgesetzt hat, weil ohne diese Vorsicht die Flüssigkeit sich nicht klar filtriren lässt. Die nun filtrirte gelbe Flüssigkeit wird im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, wobei eine dunkelgelbe gesprungene Masse zurückbleibt, die neben Quellsäure noch quellsaure Salze von Kalkerde, Talkerde und Manganoxydul enthält, welche wahrscheinlich mit dem Kupfersalz gefällt wurden. Diese werden abgeschieden, indem man die Masse mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher nur die Quellsäure nebst einer Spur quellsaurer Talkerde daraus auflöst. Die Alkohollösung wird, da sie sich an der Luft rasch dunkel färbt, im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder in Wasser gelöst, und diese Lösung portionenweise mit essigsäurem Bleioxyd vermischt, so lange der dadurch entstehende Niederschlag nach dem Umschütteln noch braun erscheint. Dieser Niederschlag wird gebildet durch einen Antheil Quellsäure, womit die Quellsäure noch verunreinigt ist und die sich zum Theil während der Behandlung gebildet hat. Sobald auf Zusatz von essigsäurem Bleioxyd kein brauner Niederschlag mehr gebildet wird, sondern der entstehende Niederschlag sich entweder ganz wieder auflöst oder nur eine schwache grüngelbe Farbe zeigt, wird die Flüssigkeit filtrirt und dann die Quellsäure durch basisch essigsäures Bleioxyd daraus niedergeschlagen. Dieser Niederschlag wird endlich wieder mit Wasser angerührt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die filtrirte fast farblose Flüssigkeit im luftleeren Raum verdunstet, wobei möglichst reine Quellsäure zurückbleibt. Sie erscheint in diesem Zustande als eine in dünnen Schichten farblose, in dickeren blaugelbe Masse, welche nicht krystallisiren kann, und durch Austrocknen hart, rissig und undurchsichtig wird. Sie besitzt keinen Geruch, aber einen schwach sauren Geschmack, und Lackmuspapier wird von ihr stark geröthet. Von Wasser und von Alkohol wird sie in allen Verhältnissen aufgelöst; beim Verdunsten an der Luft färbt sich diese Lösung, namentlich die in Alkohol, dunkel, durch Bildung von Quellsäure. In höherer Temperatur wird die Quellsäure zersetzt, wobei eine blasig aufgetriebene schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt und brenzliche Producte entweichen, welche mit Kali Am-

moniak entwickeln, wonach Berzelius annimmt, dass die Quellsäure unter ihren Bestandtheilen Stickstoff enthält.

In Berührung mit Salzbasen verändert sich die Quellsäure mit ähnlicher Schnelligkeit wie die Gerbsäure, und verwandelt sich dabei unter Mitwirkung der Luft in Quellsatzsäure. Vermischt man z. B. ihre schon etwas gefärbte Lösung mit Alkali, so färbt sie sich augenblicklich dunkler, und durch Verdunsten dieser Mischung an der Luft erhält man einen schwarzbraunen Rückstand. Daher werden auch die quellsauren Salze, obschon in reinem Zustande farblos, selbst beim Austrocknen im luftverdünnten Raum mehr oder weniger gelblich erhalten. Die gebildete Quellsatzsäure kann durch Kohle nicht entfernt werden, aber durch die Digestion mit frisch gefälltem Thonerdehydrat lässt sie sich niederschlagen, so dass die Flüssigkeit blassgelb wird, und wenn das Salz neutral war, wird dabei keine Thonerde aufgelöst. Die quellsauren Salze sind übrigens, wie die Säure, sämmtlich amorph und nicht krystallisirbar. Das Kali- und Natronsalt sind leicht löslich in Wasser, weniger in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, und bleiben beim Verdunsten im leeren Raum als gelbe, gesprungene, neutral reagirende Massen zurück. Das Ammoniaksalt wird beim Verdunsten sauer und lässt an der Luft eine braune extractähnliche Masse zurück, die Lackmus röthet, aber noch viel Ammoniak enthält. Das Barytsalt ist sehr schwer löslich und entsteht durch doppelte Zersetzung als blassgelber Niederschlag. Das Kalksalt scheidet sich in blassgelben Flocken aus, wenn eine Auflösung von quellsaurem Alkali mit Chlorcalcium vermischt wird; bei Zusatz des ersteren zu dem letzteren entsteht dagegen kein Niederschlag. Es ist weniger schwer löslich wie das Barytsalt. Mit mehr Säure bildet es ein leichtlösliches saures, und durch Behandlung mit Kalkwasser verwandelt es sich in ein unlösliches gelbes basisches Salt. Das Talkerdesalt ist leicht löslich und den quellsauren Alkalien ähnlich. Das Thonerdesalt entsteht als unlösliche gelbe Masse, wenn feuchtes Thonerdehydrat mit Quellsäure digerirt wird. Mit mehr Säure entsteht ein lösliches saures Salt, welches durch Ammoniak nicht gefällt wird, sondern damit ein Doppelsalt bildet, welches nach dem Verdunsten zurückbleibt und sich im Wasser wieder klar auflöst. Das Eisenoxydsalt ist löslich und existirt im neutralen und sauren Zustande. Metallisches Eisen wird von der Quellsäure langsam aufgelöst, aber nur bis zur Bildung des sauren Salzes. Das Eisenoxydsalt entsteht als rothgrauer, nach dem Trocknen schmutzig-weißer Niederschlag, wenn neutrales Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd mit Quellsäure vermischt wird, wobei seine Bildung indess oft einige Minuten dauert. Mit quellsaurem Alkali entsteht er sogleich. Er löst sich in Ammoniak vollständig auf. Das Bleisalt entsteht durch Fällen aus essigsaurem Bleioxyd, als weißer, nach dem Trocknen graugelber Niederschlag, welcher in geringer Menge in Wasser, mehr in Essigsäure und freier Quellsäure löslich ist, mit welcher es ein saures gummiähnliches Salt bildet. Das Kupfersalt erhält man aus essigsaurem Kupferoxyd und Quellsäure als graugrünen Niederschlag, welcher in Essigsäure und überschüssiger Quellsäure löslich ist, und erst in gelinder Wärme vollständig gefällt wird. Aus seiner Lösung in Essigsäure wird beim Verdunsten eine rothe Masse von Kupferoxydul oder einer Kupferoxydul-Verbindung ausgeschieden. Mit mehr Quellsäure giebt es ein lösliches saures Salt, welches mit Al-

kalien und Erden leicht Doppelsalze bildet. Das Silbersalz entsteht nach einiger Zeit als weißgrauer Niederschlag in einer Mischung von salpetersaurem Silberoxyd und Quellsäure. Der Niederschlag wird allmählig kupferfarben, aber nicht schwarz. Quellsaures Alkali, mit einer geringeren Menge von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, giebt keinen Niederschlag, indem ein lösliches Doppelsalz entsteht. Beim Stehen wird diese Mischung nicht weinroth, wie es mit dem Porlawasser, wenn es mit dem Silbersalz vermischt wurde, der Fall ist, aber beim Stehen überzieht sich die Innenseite des Glases mit einer purpurrothen Haut.

Um die Quellsatzsäure zu erhalten, wird der braune Niederschlag, welcher in der mit Essigsäure angesäuerten Kali- oder Ammoniaklösung durch essigsäures Kupferoxyd hervorgebracht wurde, mit wenig Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Filtriren dieser Mischung zeigt sich dieselbe Schwierigkeit, wie bei der Quellsäure, weshalb man auch hier das Schwefelmetall vorher sich absetzen lassen muss. Die hierauf filtrirte Flüssigkeit ist dunkelbraun, und lässt beim Verdunsten die Quellsatzsäure als eine schwarz-braune, gesprungene, leicht vom Glase lösbare Masse zurück. Durch Auflösen in wasserfreiem Alkohol in der Wärme kann sie von etwa beigemengten Salzen befreit werden. Der Alkohol löst hierbei einen Theil der Säure leichter auf wie den andern, welcher jedoch in mehr Alkohol und in der Wärme auch allmählig gelöst wird. Das zuerst vom Alkohol Gelöste wird nach dem Verdunsten desselben von Wasser ziemlich leicht aufgelöst; diese Lösung ist braun, röthet Lackmus, schmeckt aber nicht sauer, sondern zusammenziehend. Der später gelöste Antheil dagegen ist im Wasser wenig löslich, erweicht darin, und hat einen schwächeren Geschmack, reagirt jedoch auch sauer. Aus beiden Lösungen wird durch Salzsäure ein brauner nicht gelatinöser Niederschlag gefällt, von dem jedoch ein Theil in der Flüssigkeit gelöst bleibt. Auch durch andere Säuren (jedoch nicht durch Essigsäure) und durch Salmiak wird die Quellsatzsäure daraus abgetrennt.

Dieses ungleiche Verhalten, welches einen gemengten Körper anzudeuten scheint, zeigt sich auch bei der Darstellung der Quellsatzsäure aus der Kupferverbindung. Mit dem Schwefelkupfer bleibt dabei nämlich auf dem Filter eine Portion Quellsatzsäure zurück, welche im Wasser weniger löslich ist als die andere. Diese kann aus dem Schwefelkupfer durch eine Auflösung von essigsäurem Kali ausgezogen werden, welche dabei eine dunkle Farbe annimmt, und beim Verdunsten ein Gemenge von essigsäurem und quellsatzsaurem Kali zurücklässt, aus welchem ersteres durch Behandlung mit Alkohol von 0,86 spec. Gewicht entfernt werden kann. Aus dem hierbei zurückbleibenden quellsatzsaurem Kali kann dann die Säure durch Salzsäure ausgeschieden werden. Die so erhaltene Quellsatzsäure stimmt mit dem Antheil, welcher von Alkohol weniger leicht gelöst wird, wesentlich überein. Verbindet man sie mit Kali zu einem Salz, und digerirt die Lösung desselben mit frisch gefälltem Thonerdehydrat, so färbt dieses sich dunkelbraun und schlägt die Quellsatzsäure nieder; die überstehende Flüssigkeit wird dadurch farblos, giebt aber dann mit essigsäurem Kupferoxyd einen Niederschlag, welcher quellsaures Kupferoxyd ist, jedoch nur in geringer Menge. Die in Wasser und Alkohol leichter lösliche Modification giebt dagegen auf dieselbe Art eine Flüssigkeit, welche gelb ist, und worin durch essigsäu-

res Kupferoxyd ein weit größerer Gehalt an Quellsäure angezeigt wird. Berzelius hält es hiernach für wahrscheinlich, dass der bei der Zersetzung der Quellsäure an der Luft aus derselben gebildete Körper sich mit mehr oder weniger Quellsäure nach Art einer gepaarten Säure verbinde, und dass die beobachteten Verschiedenheiten darin ihren Grund haben.

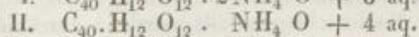
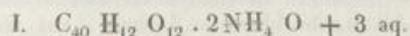
Die Salze der Quellsatzsäure sind schwarzbraun und im Allgemeinen schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen der Quellsäure. Wie diese, treibt die Quellsatzsäure die Essigsäure aus ihren Verbindungen aus, und wird deshalb von essigsaurem Alkali aufgelöst, wobei Essigsäure frei wird, die beim Abdampfen entweicht. Das Kali- und Natronsalz werden am besten auf diese Art, und indem man den Ueberschuss von essigsaurem Alkali durch Alkohol auszieht, rein erhalten, sie bilden schwarze, rissige, leicht zerreibliche Massen, die sich in Wasser mit schwarz-brauner Farbe auflösen. Das Ammoniaksalz wird beim Verdunsten sauer, bleibt aber dabei im Wasser löslich. Im trockenen Zustande bei 100° verliert es aber noch mehr Ammoniak, und löst sich dann nicht mehr vollkommen in Wasser. Die Erden geben mit quellsatzsaurem Alkali schwarzbraune Niederschläge, welche beim Waschen allmählig mit gelber Farbe gelöst werden. Mit mehr Basis bilden sie unlösliche Salze, und quellsatzsaures Alkali kann durch Kalkhydrat ätzend gemacht werden. Durch Thonerdehydrat wird die Quellsatzsäure aus allen ihren Lösungen vollständig herausgefällt. Die entstehende Verbindung ist dunkelbraun und enthält auch eine gewisse Menge Alkali. Sie wird durch Alkalien und Säuren sehr schwer zersetzt. Das Eisenoxydsalz ist braun und setzt an der Luft ein basisches Oxydsalz ab. Das Eisenoxydsalz ist ein schwarzer flockiger Niederschlag, und entsteht aus Quellsatzsäure im freien oder gebundenen Zustande durch Fällung mit neutralem schwefelsauren Eisenoxyd. Es wird von Ammoniak mit schwarzer Farbe gelöst. Mit den übrigen Metalloxyden bildet die Quellsatzsäure unlösliche oder wenig lösliche braune Verbindungen.

Die Quellsäure und Quellsatzsäure haben, nach Berzelius, große Aehnlichkeit mit den Materien, welche entstehen, wenn man aus Holzkohle oder Humus durch Behandlung mit Salpetersäure sogenannten künstlichen Gerbstoff darstellt, und diesen dann mit einem Alkali behandelt. Dabei zerfällt er in eine gelbe, indifferente, in Wasser lösliche Substanz und in zwei Säuren, die in ihrer Zusammensetzung Stickstoff enthalten, und der Quellsäure und Quellsatzsäure in vielen Reactionen höchst ähnlich sind, in anderen jedoch davon abweichen, so dass ihre Identität mit denselben noch zweifelhaft ist. In Betreff des Näheren über diesen Körper wird auf den Artikel Gerbstoff, künstlicher, und auf Berzelius' Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. Bd. 8. pag. 69 und 413 verwiesen.

Nachdem die Thatsachen, welche durch die älteren Versuche über die Bestandtheile des Humus ermittelt wurden, angeführt worden sind, sollen nun die Resultate der von Mulder<sup>1)</sup> darüber angestellten Untersuchungen hinzugefügt werden. Die ersten Versuche Mulder's bezogen sich auf die Ermittlung der Zusammensetzung der Huminsäure. Dieselbe wurde durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. und Pharm. Bd. 36. S. 243. u. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 21. S. 321.

aus der Dammerde ausgezogen, nachdem diese zuvor durch Behandeln mit Wasser von den darin löslichen Stoffen befreit war. Aus der Natronlösung wurde sie durch Salzsäure oder Schwefelsäure gefällt, dann mit Wasser lange gewaschen, getrocknet, und mit Alkohol ausgekocht, um Quellsäure und Quellsäure, welche sie enthalten konnten, zu entfernen. Die auf diese Art aus sechs verschiedenen im Winter genommenen Bodensorten dargestellten Materien waren einander im Aeufseren ähnlich, und hatten im Allgemeinen die früher von der Huminsäure angegebene Beschaffenheit. Sie enthielten sämmtlich Stickstoff, welcher, wie Mulder annimmt, als Ammoniak darin enthalten ist, wonach also diese Materien Ammoniak-Salze und ihre Verbindung mit Basen Ammoniak-Doppelsalze wären. Es ist aber bemerkenswerth, dass sie dieses Ammoniak bei ihrer Darstellung, wo sie erst mit einem Alkali gekocht, und dann mit überschüssiger Säure in Berührung gebracht werden, nicht verlieren, und dass es ihnen, wie Mulder fand, selbst durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure nicht entzogen wird. Beim Verbrennen liefsen sie sämmtlich Asche zurück, deren Menge von 2 bis 22,8 Proc. betrug, und welche bei Bestimmung der Zusammensetzung der organischen Masse in Abzug gebracht wurde. Das Wasser hielten sie hartnäckig zurück und wurden deshalb für die Analyse bei  $140^{\circ}$  getrocknet. Das Resultat desselben war, dass alle diese Materien in der Zusammensetzung einander ähnlich sind, und dass sie, die Extreme genommen, etwa 56,5 bis 59 Proc. Kohlenstoff, 4,4—5,4 Proc. Wasserstoff, 5,3—6,1 Proc. Stickstoff und 31,4—35 Proc. Sauerstoff enthalten. Obgleich Mulder selbst anführt, dass es sehr schwer sey, diese Stoffe rein und ungemengt zu erhalten, so betrachtet er sie doch der Hauptsache nach als bestimmte ungemengte Verbindungen, und hält sie für rein genug, um aus seinen Analysen Formeln für dieselben herzuleiten, welche hier folgen. Von denselben bezieht sich I. auf Huminsubstanz, welche aus der Dammerde einer Wiese dargestellt war; II. auf solche aus einem Garten, in welchem Eichen wuchsen; III. auf Substanz aus einem mit Johannisbeersträuchern bepflanzten Garten; IV. auf zwei Materien, von denen die eine aus einem Baumgarten, die andere aus einem Garten, in welchem Möhren cultivirt wurden, herstammten. Für die Materie aus der sechsten Bodensorte wurde wegen ihres großen Aschegehaltes keine Formel aufgestellt.



Die Säure in den drei ersten Materien nennt Mulder Huminsäure. Er betrachtet sie, ebenso wie die im Boden und im Torf nach ihm zunehmende Ulminsäure, als wesentlich identisch mit den gleichbenannten Materien, welche aus dem Zucker durch Säuren gebildet werden, nimmt indess zwischen beiden doch gewisse Verschiedenheiten an, die indess sehr unbestimmt erscheinen und hinsichtlich deren auf seine Abhandlung verwiesen wird. Die Materien selbst erscheinen darnach als huminsaures Ammoniak mit verschiedenem Ammoniak- und Wassergehalt. Die Säure in der Materie IV., welche einen größeren Sauerstoffgehalt hat, hält Mulder dagegen für verschieden von der Huminsäure und nennt sie Geinsäure. Sie ist nach ihm ein weiteres Oxydations-Product der Huminsäure. Ihre Ammoniakverbin-

dung verwandelt sich andererseits durch anhaltendes Digeriren mit verdünnter Salzsäure unter Bildung von Ameisensäure in huminsaures Ammoniak, und durch Auflösung der Verbindung IV in Ammoniak und Abdampfen erhält man ein Salz von der Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{14} \cdot 2NH_3O$ .

Was nun diese Formeln und die bestimmte Unterscheidung dieser beiden Säuren anlangt, so scheint es, dass beide noch nicht als zuverlässig und begründet angesehen werden können. Wenn zwei solche Säuren im Boden existiren, die in einander übergehen, so ist es sehr unwahrscheinlich und ein glücklicher Fund zu nennen, dass man in einem Boden, den man zufällig untersucht, gleich die eine dieser Säuren, und in einem andern die andere in reinem Zustande antrifft, der gewöhnlichste Fall wird dann vielmehr der seyn, dass man beide gemengt bekommt, und bis auf weitere Versuche ist die Vermuthung begründet, dass die von Mulder untersuchten Stoffe mehr oder weniger solche Gemenge waren. Außerdem sind die nach diesen Formeln berechneten procentischen Zusammensetzungen zum Theil so wenig von einander verschieden, dass nur mit ganz reiner Substanz und durch mehrfach und mit übereinstimmenden Resultaten wiederholte Analysen die eine oder andere unzweifelhaft festgestellt werden kann. Die Annahme, dass eine gewisse Menge Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser zugegen sind, ist überdies zum Theil ganz willkürlich. Mit Sicherheit scheint übrigens aus den Analysen hervorzugehen, dass die Hauptmasse der Huminmaterie des Bodens, ebenso wie die aus dem Zucker, 40 At. Kohlenstoff enthält, und dass der Wasser- und Sauerstoff darin ganz oder nahezu in dem Verhältniss wie im Wasser enthalten sind.

Die schwarze oder braune, in Alkalien lösliche Materie des Torfs besteht, nach Mulder, ebenfalls aus Humin oder Huminsäure, verbunden mit Ammoniak. Aus dem schwarzen compacten Torf des Harlemer Meeres erhielt er, nachdem derselbe zuvor durch Wasser und Alkohol von den darin löslichen Materien befreit worden war, durch Auskochen mit kohlensaurem Natron eine fast schwarze Flüssigkeit, und aus dieser durch Vermischen mit Säure einen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen bei  $140^\circ$  die Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_3O + 3 \text{ aq.}$  besafs, also huminsaures Ammoniak zu seyn schien. Friesischer Torf von lockerer Beschaffenheit und brauner Farbe gab dagegen mit dem Alkali eine blutrothe Lösung, aus welcher durch Säure ein rostfarbiger Niederschlag gefällt wurde, der keinen Stickstoff enthielt und die Zusammensetzung  $C_{40}H_{14}O_{12} + 4 \text{ aq.}$  hatte, wonach Mulder annimmt, dass er aus Ulminsäure bestand (vergl. im Uebr. d. Art. T o r f). Faul gewordenes, mit Wasser und Alkohol behandeltes Weidenholz gab durch Ausziehen mit kohlensaurem Natron und Fällen mit Säure eine Materie, für welche Mulder die Zusammensetzung  $C_{40}H_{12}O_{12} \cdot NH_3O + 4 \text{ aq.}$  fand, und aus welcher durch Kochen mit Aetzkali 1 Theil des Ammoniaks ausgetrieben wurde.

In einer ferneren Untersuchung suchte Mulder die Zusammensetzung der Quellsäure und Quellsätsäure zu bestimmen, zu welchem Zweck er ihre Verbindungen mit Kupferoxyd aus verschiedenen Bodensorten darstellte. Die Erde wurde mit Wasser und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen, aus dem letzteren Auszug die Huminsubstanz durch Fällen mit Schwefelsäure entfernt, dann derselbe mit Kali übersättigt und hierauf mit Essigsäure angesäuert,

worauf aus dieser Flüssigkeit auf früher angegebene Art durch essigsaures Kupferoxyd das quellsatzsaure und quellsaure Kupferoxyd niedergeschlagen wurden. Um letzteres von einer Bemengung von kohlenurem Kupferoxyd zu befreien, wurde es in wenig Essigsäure aufgelöst und daraus durch Alkohol wieder gefällt, worauf es nach dem Trocknen im Vacuo eine schöne grasgrüne Farbe besafs. Aus drei verschiedenen Sorten Ackererde erhielt Mulder auf diese Art 1,865, 1,228, 0,701 Proc. Quellsatzsäure und 0,774, 1,901 und 1,260 Proc. quellsaures Kupferoxyd; die Huminmaterie aus diesen drei Bodenarten betrug im trockenen Zustande 4,249, 5,289 und 8,667 Procent. Der Wasser-Extract der Dammerde enthält, nach Mulder, ebenfalls geringe Mengen von Quellsäure, Quellsatzsäure und Huminsäure, und außerdem fand er in demselben als bemerkenswerthe Bestandtheile Ameisensäure und Essigsäure. Das quellsaure und quellsatzsaure Kupferoxyd enthalten eine gewisse Menge phosphorsaures und kieselsaures Kupferoxyd beigemengt, sie wurden indess in diesem Zustande analysirt, indem Mulder sich damit begnügte, durch Einäschern den Gehalt an unorganischer Substanz zu bestimmen und dann durch die Analyse die Zusammensetzung der in ihr enthaltenen organischen Materie auszumitteln, nachdem sie bei 140° getrocknet worden waren. Das quellsaure Kupferoxyd, auf diese Art behandelt, enthielt 74,12 Proc. unorganische Bestandtheile, und ergab bei der Analyse eine Zusammensetzung, aus welcher Mulder für die organische Materie die Formel  $C_{24}H_{12}O_{16} \cdot NH_4O + aq.$  herleitet, indem er annimmt, dass der in der Quellsäure enthaltene Stickstoff auch in der Form von Ammoniak darin enthalten ist. Dass dieses wirklich der Fall ist, bewies er dadurch, dass er das quellsaure Kupferoxyd in einer beträchtlichen Menge Essigsäure auflöste und dann durch Ammoniak wieder niederschlug; es enthielt dann 60 Proc. unorganische Stoffe und so wenig Stickstoff, dass derselbe als ganz unwesentlich anzusehen war, wonach also die Essigsäure den ganzen Ammoniakgehalt der Quellsäure entzogen hatte. Die Zusammensetzung der organischen Masse in dem Kupfersalz entsprach nun der Formel  $C_{24}H_{12}O_{16} + 3 aq.$  Eine andere Portion quellsaures Kupferoxyd, welche aus einem anderen Boden herstammte, enthielt nach dem Auflösen in Essigsäure und Fällung durch Alkohol 37,8 Proc. unorganische Stoffe, und das Organische darin hatte die Zusammensetzung  $2(C_{24}H_{12}O_{16}) \cdot NH_4O + 2 aq.$ , wonach die Essigsäure nur einen Theil des Ammoniaks entzogen hatte.

Nach diesen Versuchen nimmt Mulder für die Quellsäure die Formel  $C_{24}H_{12}O_{16}$  an, hält sie aber für eine mehrbasische Säure, deren Salze als eine der Basen gewöhnlich Ammoniak enthalten, so dass z. B. der grüne Kupferniederschlag gewöhnlich quellsaures Kupferoxyd-Ammoniak ist. Als dreibasische Säure betrachtet, würde sie das Atomgewicht 3550 haben, und dieses würde mit zwei Bestimmungen, welche Berzelius früher mit seiner Quellsäure, durch Analyse ihres Blei- und Kalksalzes, anstellte, ziemlich nahe übereinstimmen; Berzelius fand nämlich, in der Voraussetzung, dass die quellsauren Salze ein Atom Basis enthalten, für das Atomgewicht die Zahlen 1333,4 und 1358,4 oder im Mittel 1345,9, was, mit 3 multiplicirt, 4037,7 giebt, also eine Zahl, welche der Zahl 3550 sich nähert. Trotz dieser Uebereinstimmung, die vielleicht eine zufällige ist, kann die Zusammensetzung der Quellsäure noch nicht als unzweifelhaft festgestellt angesehen wer-

den, vielmehr sind dazu noch mehrfach wiederholte und abgeänderte, und mit möglichst reinem Material angestellte Versuche erforderlich.

Das quellsaure Kupferoxyd, welches Mulder auf dieselbe Weise wie das quellsaure analysirte, enthielt ebenfalls immer Stickstoff, und besafs, wenn es aus verschiedenen Bodensorten dargestellt war, zum Theil eine etwas abweichende Zusammensetzung. Drei Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Ackererde herstammten, enthielten 42 bis 47 Proc. unorganische Stoffe, und die ziemlich übereinstimmende Zusammensetzung ihrer organischen Masse entsprach näherungsweise der empirischen Formel  $C_{48}H_{21.5}N_{1.5}O_{29}$ , oder, wie Mulder annimmt,  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 1\frac{1}{2}NH_3 + 5HO$ . Bei zwei anderen Portionen, welche aus verschiedenen Sorten Gartenerde herstammten, hatte dieselbe dagegen die Zusammensetzung  $C_{48}O_{23.5}N_{0.5}O_3$ , oder, nach Mulder,  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot \frac{1}{2}NH_3 + 10HO$ . Nach seinen Versuchen nimmt Mulder ferner an, dass die Quellsäure mit der Nitrohuminsäure (s. u.) und der Nitrophloretinsäure (s. d. Art.) identisch sey, oder vielmehr, dass diese Körper, deren Stickstoff aus der Salpetersäure herkommt, denselben als Ammoniak enthalten, dass sie also basisch quellsaures Ammoniak ( $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot NH_4O + HO$ ) sind. Durch Kochen der Nitrohuminsäure mit Kali kann nämlich, eben so wie aus der Quellsäure des Bodens, aller Stickstoff als Ammoniak ausgetrieben werden, und der aus der so behandelten Säure nach dem gewöhnlichen Verfahren gebildete Kupferniederschlag hat dann, nach Mulder, die Zusammensetzung  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 4CuO, HO$ , während der gewöhnliche ein Doppelsalz mit Ammoniak ist. Indem er noch die Analyse eines Bleisalzes, welches aus  $C_{48}H_{12}O_{24} \cdot 4PbO, NH_4O$  zu bestehen schien, mit in Betracht zog, gelangte er zu dem Schluss, dass die Quellsäure die Zusammensetzung  $C_{48}H_{12}O_{24}$  habe, dass sie aber eine fünfbasische Säure sey, in deren Salzen die eine Basis gewöhnlich von Ammoniak ausgemacht werde. Sie bildet sich nach ihm, aufer durch Einwirkung der Salpetersäure auf die Huminstoffe, durch Zersetzung der Quellsäure an der Luft, wobei zwei Atome derselben ( $C_{48}H_{24}O_{32}$ ) 4 Atome Sauerstoff aufnehmen und dadurch in ein Atom Quellsäure und 12 Atome Wasser zerfallen. Durch einen Versuch hat er bewiesen, dass bei der Veränderung der Quellsäure blofs Wasser und Quellsäure, aber keine Kohlensäure gebildet wird. Wenn übrigens schon die Formel der Quellsäure als zweifelhaft erschien, so gilt dies noch mehr von dieser Formel, und die Bestimmung hat überhaupt wohl, wenn sie zuverlässig seyn soll, mit einer aus reiner Quellsäure dargestellten Quellsäure den Anfang zu machen.

Aufer Mulder hat in neuerer Zeit vorzüglich Hermann<sup>1)</sup> Untersuchungen über die Humusstoffe angestellt, ist aber dabei zu Resultaten gelangt, die von denen Mulder's sehr abweichen. Er theilt die Bestandtheile des Humus in vier Klassen, nämlich 1) in solche, welche durch Wasser ausgezogen werden, und welche Humusextract und vier Arten von Quellsäure: Holzquellsäure, Torfquellsäure, Ackerquellsäure und Porlaquellsäure umfassen; 2) in solche, welche darauf mit einer Lösung von essigsaurem Natron ausgezogen werden können: Torfsäure, Tula-Ackersäure, sibirische Ackersäure und Porla-Quellsäure; 3) in solche, die hernach mit kaustischem Kali ausgezogen werden: Anitro-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. Bd. 22, S. 63, und Bd. 23, S. 375.

humussäure, Zuckerhumussäure, Holzhumussäure und Metahumussäure; und 4) in solche Körper, die sich weder in Wasser noch in Säuren oder Alkalien lösen: Anitrohumin, Nitrohumin und Nitrolin. Die meisten von diesen Körpern wurden von Hermann analysirt, aber diese Analysen weichen von denen Mulder's ganz ab, und es scheint nicht angemessen, in die Einzelheiten der Hermann'schen Untersuchung hier weiter einzugehen.

Der Humus des Bodens spielt eine höchst wichtige Rolle für die Vegetation, er bildet nebst den Bestandtheilen des Wassers und der Kohlensäure und des Ammoniaks der Luft das Material für die Erzeugung der organischen Stoffe in den Pflanzen. Während dies als erwiesene Thatsache gilt, herrschen indess über die Form, in welcher die Elemente des Humus in die Pflanzen eingehen, noch verschiedene Meinungen. Einige Physiologen und Chemiker, unter denen vorzüglich Mulder zu nennen ist, nehmen an, dass die organischen Stoffe des Bodens als solche von den Pflanzen aufgenommen, und in ihnen durch nicht weiter erklärte chemische Umsetzungen zu Cellulose und den übrigen organischen Materien der Pflanze verarbeitet werden. Die Pflanzen absorbiren hiernach durch die Wurzeln die Salze der Huminsäure, Geinsäure, Quellsäure etc. mit Kali, Natron, Ammoniak, Kalk und anderen Basen, welche in der Erde enthalten sind und von dem Wasser gelöst werden, und ein größerer Alkali- oder Ammoniakgehalt des Bodens wirkt nach dieser Ansicht, abgesehen von anderen Einflüssen, deshalb günstig auf die Vegetation, weil dadurch ein größerer Theil der organischen Stoffe in den auflöselichen Zustand versetzt wird. Nach der anderen Ansicht, welche vorzüglich in Liebig ihren Begründer und Vertheidiger hat, werden die organischen Bodenbestandtheile nicht unverändert in die Pflanzen eingeführt, sondern sie zerfallen zuvor unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft in Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, und diese drei Stoffe, welche die Pflanzen sowohl aus dem Boden, wie durch die Spaltöffnungen der Blätter aus der Luft in sich aufnehmen, sind das directe Ernährungsmaterial für dieselben. Alles Organische muss hiernach erst in Unorganisches übergehen, bevor es wieder zu Organischem werden kann. Die Begründung dieser Ansicht liegt theils darin, dass der Humus des Bodens in der That beständig in Verwesung begriffen ist, dass durch ihn der Luft fortwährend Sauerstoff entzogen und Kohlensäure erzeugt wird, und dass auf einem Boden, welcher nicht durch seine Lockerheit der Luft den Zutritt in's Innere gestattet, die Pflanzen im Allgemeinen nicht gedeihen, theils in dem Umstande, dass die Humusstoffe sowohl für sich, wie in Verbindung mit den im Boden in größter Menge vorkommenden Basen, namentlich dem Kalk, im Wasser zu wenig löslich sind, als dass man, selbst das Maximum des Regenfalls vorausgesetzt, den Zuwachs, den die Vegetation in einer gewissen Zeit erhält, blofs von ihrem Uebergang in die Pflanzen ableiten könnte. Ausserdem wird diese Ansicht dadurch unterstützt, dass es möglich ist, blofs mit Kohlensäure, Wasser und Ammoniak, wenn zugleich die nöthigen unorganischen Stoffe gegeben sind, eine Pflanze vollständig zur Entwicklung und Ausbildung zu bringen. Der Stickstoff der Luft hat nach dieser Ansicht an der Bildung der Pflanzenstoffe keinen Antheil, sondern der zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Materie erforderliche Stickstoff stammt lediglich aus dem Ammoniak, welches theils im Boden aus dem Stickstoffe der organischen Stoffe erzeugt

wird, theils nach den Versuchen von Liebig immer in geringer Menge in der Luft enthalten ist<sup>1)</sup>. Mulder macht dagegen, gestützt auf seine Versuche, nach denen stickstofffreie organische Körper, wie Gummi, Milchzucker, Stärke etc., wenn man sie in Auflösung in einer verschlossenen, zugleich Luft enthaltenden Flasche einige Zeit stehen und faulen lässt, nachher eine beträchtliche Menge Ammoniak enthalten, die Annahme, dass in den untersten Schichten der Ackererde, wo wegen unvollkommenen Luftzutritts mehr eine Fäulniss als Verwesung stattfindet, aus dem Humus oft auch Wasserstoff entwickelt werde, und dass dieser im Moment des Freiwerdens sich mit Stickstoff aus der Luft verbinden und damit Ammoniak bilden könne. Andere Beobachter, namentlich Faraday und Will haben dagegen gefunden, dass aus frei werdendem Wasserstoff auf diese Art keine merkliche Menge Ammoniak gebildet wird, jedoch beziehen diese Versuche sich nur auf Fälle, wo der Wasserstoff auf anderen Wegen, z. B. durch Erhitzen der organischen Stoffe mit Kalihydrat, entwickelt wurde, so dass die Annahme Mulder's durch sie nicht direct widerlegt wird, und dieser Gegenstand überhaupt noch zweifelhaft bleibt (vergl. d. Art. Dammerde).

Zersetzungsproducte der humusartigen Stoffe, nach Mulder. Chlorhuminsäure. Wird eine der humusartigen Materien in Wasser suspendirt oder durch Zusatz von Alkali aufgelöst, und in die Mischung Chlorgas geleitet, so verliert sie allmählig die braune oder schwarze Farbe, und verwandelt sich unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure in ein blassrothes Pulver, welches Mulder Chlorhuminsäure nennt. Die Umwandlung in diese Materie geschieht im Allgemeinen langsam, und die verschiedenen Humusstoffe widerstehen ungleich lange. Am schnellsten erfolgt sie bei huminsaurem Kali, langsamer bei Huminsäure, und das Humin erfordert zur Verwandlung in Chlorhuminsäure ein 20 bis 40 Stunden lang fortgesetztes Hineinleiten von Chlorgas. Die Chlorhuminsäure ist, nach Mulder, eine ungemengte Substanz und hat, gleichgültig ob sie aus Ulmin oder Ulminsäure, Humin oder Huminsäure entstanden ist, immer dieselbe Zusammensetzung. Sie bildet in der Flüssigkeit eine ziegelrothe gallertähnliche Masse und nach dem Filtriren und Trocknen ein ziegelrothes oder orangegelbes Pulver, wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether und in verdünnten Säuren. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst; aus der Auflösung in concentrirtem Kali fällt Schwefelsäure einen dunkelbraunen der Huminsäure ähnlichen Niederschlag. Die Chlorhuminsäure besteht, nach Mulder, aus  $C_{32}H_{12}O_{16}Cl$ , enthält aber, wenn sie nur bei  $120^{\circ}$  getrocknet wurde, außerdem noch 1 At. Wasser. Ihre Verbindung mit Baryt, durch Füllen des Kalisalzes mit Chlorbarium dargestellt, ist ein brauner Niederschlag und besteht aus  $C_{32}H_{12}O_{16}Cl.BaO + aq$ . Die Bildung der Chlorhuminsäure erfolgt, nach Mulder, dadurch, dass zu  $\frac{4}{3}$  von 1 At. Huminsubstanz (in welche die Ulminsubstanz durch Verlust von Wasserstoff übergehen kann) ( $= C_{32}H_{12}O_{12}$ ) 1 Aeq. Chlor und, durch Zersetzung von Wasser, 4 At. Sauerstoff hinzutreten. Die Materie aus schwarzem Torf giebt, wenn man in ihre Ammoniaklösung Chlor leitet, einen Niederschlag, der dunkler ist wie

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie Bd. 32. S. 344.

Chlorhuminsäure, und aus  $C_{32}H_{14}O_{18}Cl_2$  bestehen soll. Dieses Product nennt Mulder *acide bi-chlorohumique*. *Acide sesqui-chlorohumique* nennt er dagegen die Substanz, die auf gleiche Weise aus der aus Dammerde ausgezogenen Geinsäure entstand, und die nach ihm die Zusammensetzung  $2(C_{32}H_{12}O_{16}Cl_3) + 3 aq.$  hat. — Nitrohuminsäure, Huminsalpetersäure. Erwärmt man die Ulmin- oder Huminstoffe mit Salpetersäure, die mit mehr als ihrem gleichen Gewicht Wasser vermischt worden, so verwandeln sie sich unter Entwicklung von Stickoxydgas und Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure im Anfange in ein rothbraunes Pulver, welches bei fortgesetzter Einwirkung unter Bildung von Ameisensäure und Oxalsäure, und zugleich von salpetersaurem Ammoniak aufgelöst wird. Die rothbraune Substanz nennt Mulder Nitrohuminsäure. Sie ist nach dem Filtriren und Trocknen rothfarbig, in Wasser und Alkohol zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit löslich, in Aether unlöslich. Von Alkalien wird sie leicht aufgelöst, beim Digeriren mit concentrirtem Kali entwickelt sie Ammoniak. Sie besteht, nach Mulder, aus  $C_{48}H_{16}NO_{24} + 2 aq.$  Ihre Ammoniak-Verbindung, durch Auflösung in Ammoniak und Verdunsten bereitet, ist dunkelbraun und besteht aus  $C_{48}H_{16}NO_{24} \cdot 2NH_4O$ . Ihre durch Fälln aus dem Kalisalz dargestellte Silber-Verbindung enthält 2 At., die auf gleiche Art dargestellte Blei-Verbindung dagegen 4 At. Base. Nach späteren Versuchen von Mulder soll die Nitrohuminsäure identisch seyn mit quellsatzsaurem Ammoniak (vergl. S. 938).

Schn.

Humusextract,	} s. Humus.
Humuskohle,	
Humusoxykrensäure,	
Humusquellsäure,	
Humussäure,	

**Huraulit** (*Hureaulite*, nach dem Fundorte Hureault bei Limoges) ist ein zu den Phosphaten gehöriges Mineral, welches, nach Dufrénoy, aus 38,00 Phosphorsäure, 32,85 Manganoxydul, 11,10 Eisenoxydul, 18,00 Wasser besteht, entsprechend einem Sauerstoffverhältnisse von  $P_2O_5 : RO : HO = 21,29 : 9,83 : 16,00$ , also nahe  $= 4 : 2 : 3$ . Dies führt zu der Formel  $2(5RO \cdot 2P_2O_5) + 15HO$ . Der Huraulit ist von gelblichrother bis röthlich brauner Farbe, durchscheinend, glasglänzend. Etwas weniger hart als Flussspath. Specif. Gew.  $= 2,27$ . Kommt an dem genannten Fundorte in kleinen Adern im Granite vor. Th. S.

**Hurin.** Der Milchsaft von *Hura crepitans* enthält einen scharfen krystallischen Stoff, welchen man nach Boussingault daraus abscheidet dadurch, dass man den abgedampften Saft mit Alkohol auszieht, die alkoholische Lösung verdunstet, den Rückstand mit Wasser behandelt und das darin Ungelöste mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine anfangs ölige, hernach krystallinisch erstarrende Masse von scharf brennendem Geschmack und alkalischer Reaktion. Sie ist in Aether und Alkohol leicht, in Wasser nicht löslich, schmilzt bei  $100^\circ$ , stärker erhitzt, fängt sie an zu kochen und verflüchtigt sich in Gestalt